

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/087219 A1

(51) 国際特許分類: C08L 23/26, C09D 123/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04119

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-97435 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP  
特願 2002-317544  
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 浩光

(NAKAYAMA, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 井上 裕文 (INOUE, Hirofumi) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOCROSSLINKABLE RESIN DISPERSION

(54) 発明の名称: 熱架橋性樹脂分散体

(57) Abstract: A thermocrosslinkable resin dispersion is provided which is useful as a primer capable of imparting excellent coatability to plastic articles, particularly polyolefin plastic articles. Specifically, a thermocrosslinkable resin dispersion composed of an aqueous continuous phase and a phase dispersed in the continuous phase, characterized in that the dispersed phase is constituted of particles (I) of a resin component and particles (II) of a crosslinking agent dispersed separately from the particles (I); that the resin component comprises as the essential component a modified polyolefin resin (a) or a mixture thereof with a vinyl resin (b); that the resin (a) has a number-average molecular weight of at least 1,500 and bears at least one kind of functional groups selected from the group consisting of carboxyl, hydroxyl, mercapto, amino, isocyanato, and carbodimido; that the resin (b) has a number-average molecular weight of 700 to 40,000 and a glass transition temperature of -65 to 40°C; and that the crosslinking agent has at least two groups reactive with the resin (a).

(57) 要約: プラスチック製品、とくにポリオレフィンプラスチック製品に優れた塗装性を付与しうるプライマーとして有用な熱架橋性樹脂分散体を提供する。水性媒体からなる連続相と、その中に分配された分散相とからなり; 分散相は、樹脂成分の粒子 (I) と、粒子 (I) とは別に分散された架橋剤の粒子 (II) からなり; 樹脂成分は、変性ポリオレフィン樹脂 (a) またはそれとビニル樹脂 (b) との混合物を必須成分とし; 樹脂 (a) は、少なくとも 1,500 の数平均分子量を有し、カルボキシル、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有し; 樹脂 (b) は、700~40,000 の数平均分子量および -65~40°C のガラス転移温度を有し; 架橋剤は、少なくとも 2 個の、該樹脂 (a) と反応性の基を有することを特徴とする、熱架橋性樹脂分散体。

## 明細書

## 熱架橋性樹脂分散体

## 技術分野

- 5 本発明は熱架橋性樹脂分散体に関する。更に詳しくは、プラスチック製品、とくにポリオレフィンプラスチック製品用のプライマーとして有用な熱架橋性樹脂水性分散体に関する。

## 背景技術

- 10 従来、自動車内外装品などのポリオレフィンプラスチック製品の塗装性（造膜性、接着性等）を改良するプライマーとして、カルボキシ変性ポリオレフィン樹脂、ヒドロキシ変性ポリオレフィン樹脂およびポリスチレンーポリ共役ジエンーポリスチレンのトリブロック共重合体を組み合わせた完全水系プライマー（例えば、特開平11-29673号公報参照）や、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂およびウレタン樹脂のそれぞれの水性分散体を組み合わせた完全水系化可能な
- 15 プライマー（例えば、特開平6-336568号公報参照）が知られている。

## 発明の要約

- 20 本発明の目的は、プラスチック製品、とくにポリオレフィンプラスチック製品に優れた塗装性を付与しうるプライマーとして有用な水性樹脂分散体を提供することである。

本発明の他の目的は、耐ガソール性（耐ガソリンおよび耐アルコール性）および耐水性に優れた塗膜を与え得る熱架橋性樹脂水性分散体を提供することである。

- 25 本発明の更なる目的は、低温でも優れた造膜性を有する樹脂水性分散体を提供することである。

本発明の更に他の目的は、低温焼付けでも十分な接着性を発現しうる樹脂水性分散体を提供することである。

本発明のなお更なる目的は、環境汚染の虞れのないポリオレフィンプラスチック

ク製品の塗装方法を提供することである。

本発明のなお更に他の目的は、自動車内外装品として有用なポリオレフィンプラスチック製品塗装物を提供することである。

- 簡単に言えば、本発明の、これら及び後で明らかになる他の目的は、概して、
- 5 水性媒体からなる連続相とその中に分配された分散相とからなり、分散相は樹脂成分の粒子（I）と粒子（I）とは別に分散された架橋剤（c）の粒子（II）からなり、樹脂成分は変性ポリオレフィン樹脂（a）またはそれとビニル樹脂（b）との混合物を必須成分とすることを特徴とする、熱架橋性樹脂分散体によって、達成された。樹脂（a）は、少くとも1,500の数平均分子量（以下Mn
- 10 と略記）を有し、少くとも1種の官能基を有する。樹脂（b）は、700～40,000のMnおよび-65～40℃のガラス転移温度（以下Tgと略記）を有する。架橋剤（c）は、少くとも2個の、樹脂（a）と反応性の官能基を有する。

#### 発明の詳細な開示

##### 15 [変性ポリオレフィン樹脂（a）]

- 樹脂（a）の官能基には、カルボキシル、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基からなる群から選ばれる、1種または2種以上の官能基が含まれる。本発明において、カルボキシル基にはカルボン酸基およびカルボン酸無水物基が包含され；アミノおよびイソシアネート基には、そ
- 20 れぞれ、遊離の（ブロックされていない）アミノおよびイソシアネート基と、ブロック（保護基でマスク）されたアミノおよびイソシアネート基とが包含される。

- 樹脂（a）は、ポリオレフィン樹脂（a0）の変性物である。変性に供する樹脂（a0）には、オレフィンの1種または2種以上の単独および共重合体、ならびにオレフィンの1種以上と他の単量体の1種以上との共重合体（オレフィンの
- 25 含有量は通常少くとも30%、好ましくは少くとも50%、とくに少くとも70%）が含まれる。上記および以下において、%および比は、別に規定しない限り、それぞれ重量%および重量比を表わす。

オレフィンには、C（炭素数）2～30（好ましくはC2～12、とくにC2～3）のアルケン、例えばエチレン、プロピレン、1-、2-およびイソブテ

ン、並びにC 5～30の $\alpha$ -オレフィン（1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-デセン、1-ドデセン等）；他の単量体には、オレフィンと共重合性の不飽和単量体、たとえばスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸（アクリル酸および／またはメタクリル酸を表し、以下同様の表現を用いる）およびそのアルキル（C 1～30）エステルが含まれる。

- 樹脂（a 0）の具体例には、エチレン系重合体、たとえば高密度、中密度および低密度ポリエチレン、およびエチレンとC 4～30の不飽和単量体〔ブテン（1-ブテン等）、C 5～30の $\alpha$ -オレフィン（1-ヘキセン、1-ドデセン等）、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸等〕との共重合体（共重合比30/70～99/1、好ましくは50/50～95/5）等；プロピレン系重合体、たとえば〔ポリプロピレン、プロピレンとC 4～30の不飽和単量体（同上）との共重合体（共重合比、同上）；エチレン/プロピレン共重合体（共重合比0.5/99.5～30/70、好ましくは2/98～20/80）；C 4以上のオレフィンの重合体、たとえばポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1が含まれる。
- これらのうち、熔融粘度およびポリオレフィンプラスチック製品との接着性の観点から好ましいのは、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、およびとくにプロピレン/ $\alpha$ -オレフィン（C 4～20）共重合体である。

- 樹脂（a 0）は、通常1,500～40,000、好ましくは2,000～30,000、更に好ましくは2,500～25,000、とくに3,000～6,000のM<sub>n</sub>〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による、以下同様〕を有する。1,500未満のM<sub>n</sub>のものでは、樹脂水性分散体から形成される塗膜の耐ガソール性が悪化する。40,000を越えるM<sub>n</sub>のものは、変性剤〔不飽和ジカルボン酸（無水物）〕との反応性が小さく、樹脂水性分散体から形成される塗膜と上塗塗料の塗膜との接着性の点で好ましくない。

- （a 0）としては、変性剤との反応性の点から、炭素1,000個当たり、少くとも0.1個、さらに少くとも0.3個、とくに少くとも0.5個の二重結合を含有するのが好ましい。炭素1,000個当たりの二重結合含有量の上限はとくに限定されず20個またはそれ以上でもよいが、製造の容易さの点からは15個以下が好ましく、さらに6個以下、とくに5.5個以下が好ましい。

樹脂 (a 0) には、重合法によるポリオレフィン、および減成されたポリオレフィン〔高分子量ポリオレフィン (好ましくは  $M_n$  50, 000 ~ 150, 000) を機械的、熱的および化学的に減成してなるもの〕が含まれる。変性の容易さと樹脂水性分散体の造膜性および形成された塗膜と上塗塗料の塗膜との接着性の点から、好ましいのは、減成されたポリオレフィン、とくに熱減成されたポリオレフィンである。熱減成されたポリオレフィンは特に限定されないが、高分子量ポリオレフィンを不活性ガス中で加熱する (通常 300 ~ 450℃で 0.5 ~ 10 時間) ことにより熱減成されたもの (例えば特開平 3-62804 号公報記載のもの) が挙げられる。

- 10 樹脂 (a) には、カルボキシ変性ポリオレフィン樹脂 (a 1) [(a 0) をカルボキシ変性してなる樹脂 (a 11)、および (a 11) を更にカルボキシ変性剤 (m 12) でカルボキシ変性 (2 次変性) してなる樹脂 (a 12)]、および樹脂 (a 1) を他の変性剤 (m 2) の 1 種または 2 種以上で更に変性 (2 次変性、3 次変性またはそれ以上) してカルボキシル基以外の上記官能基を導入してなる高次変性ポリオレフィン樹脂 (a 2)、並びにこれらの 2 種以上の混合物が含まれる。

樹脂 (a 11) には、i) (a 0) を  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸 (無水物) (m 11) と反応させて変性したもの、及び ii) (a 0) を酸化剤 (例えば酸素および/またはオゾン) で酸化してカルボキシル基を導入したものが含まれる。

- 20 (m 11) には、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、およびそれらの無水物が含まれる。モノカルボン酸には、C 3 ~ 18 (好ましくは 3 ~ 15、とくに 3 ~ 10) の脂肪族、脂環式および芳香環含有のモノカルボン酸、例えば (メタ) アクリル、(イソ) クロトン、シクロヘキセンモノカルボンおよびケイ皮酸が含まれ；ジカルボン酸 (無水物) には、脂肪族のもの (C 4 ~ 18 好ましくは C 4 ~ 15、とくに C 4 ~ 12)、例えば (無水) マレイン、フマル、(無水) イタコン、(無水) シトラコン、メサコンおよびアリルマロン酸；脂環式のもの (C 7 ~ 24 好ましくは C 8 ~ 16)、例えば 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸；および芳香環含有のもの (C 8 ~ 24 好ましくは C 8 ~ 16)、例えばフェニルマレイン酸が含まれる。(a 0) との相溶性および反応性の点、
- 25

および得られる (a 1) の熔融粘度の点から、好ましいのは不飽和ジカルボン酸 (とくに脂肪族ジカルボン酸) の無水物、とくに無水マレイン酸 (以下MAと略記) である。

変性に用いる (m 1 1) の量は、(a 0) の重量に基づいて通常 0. 5 ~ 4 0  
5 %、好ましくは 1 ~ 3 0 % である。

変性の方法および条件は特に限定されるものではないが、(a 0) の末端二重結合に溶液法または熔融法で酸 (無水物) を熱的に付加 (エン反応) させることができる。例えば (1) 熔融状態の (a 0) に (m 1 1) を混合した後、必要により有機過酸化物の存在下に、加熱する方法; (2) (a 0)、(m 1 1) およ  
10 び溶剤を混合した後、必要により有機過酸化物の存在下に、加熱する方法; および (3) (a 0) と (m 1 1) を 2 軸押出機で加熱混練中に有機過酸化物を添加する方法が挙げられる。有機過酸化物としてはジクミルパーオキサイド、ジ-  
15 ープチルパーオキサイドなどが挙げられる。その使用量は、(a 0) と (m 1 1) の合計重量に基づいて通常 0. 1 ~ 1 0 % 好ましくは 0. 5 ~ 5 % である。反応温度は、広範囲 (例えば 8 0 ~ 2 3 0 °C) に変えることができ方法に応じ適宜  
採択され、方法 (1) では通常 1 0 0 ~ 2 2 0 °C 好ましくは 1 4 0 ~ 2 0 0 °C、方法 (2) では通常 8 0 ~ 1 8 0 °C 好ましくは 1 1 0 ~ 1 5 0 °C、方法 (3) では通常 8 0 ~ 1 4 0 °C である。方法 (2) の溶剤としてはトルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうち、副生物が少なく均一な反応が可能である観点から好ましいのは方法 (2) である。  
20

酸化によるカルボキシル基の導入は、例えば米国特許第 3, 6 9 2, 8 7 7 号明細書記載の方法で行うことができる。

樹脂 (a 1) および (a 2) は、カルボキシル基または上記官能基に加えて、ポリマー部分を有していてもよい。ポリマー部分を構成するポリマーは、通常 3  
25 0 0 ~ 2 5, 0 0 0、好ましくは 1, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0、とくに 2, 5 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 の Mn を有する。Mn が 8 0 0 ~ 2 5, 0 0 0 の範囲であると、耐熱性の点で好ましい。

上記ポリマーには、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタン (以下それぞれ P T、P S、P D および P U と略記)、並びにこれらの 2 種

以上の組合わせが含まる。これらのポリマーのうち、好ましいのは少くとも6、とくに10～250のHLBを有する親水性ポリマーである。本発明において、HLBは、小田法のHLB〔有機化合物の概念図による、無機性と有機性の比に基づく計算値〕である〔例えば「新・界面活性剤入門」（三洋化成工業（株）1981年発行；英語版1985年発行）197頁参照〕。このような親水性ポリマー部分を有する樹脂は、自己乳化性を有する。

ポリマー部分の導入は、下記1）および／または2）の方法で行うことができる。

- 1）変性剤（m12）または（m2）の少くとも一部として、該官能基（カルボキシル、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基からなる群から選ばれる）を有するポリマー（PT、PS、PD、PU、およびこれらの2種以上の組合せ）又はその前駆体を用いて、該ポリマーで変性された樹脂を形成するか、又は該前駆体の重合反応（開環重合、重縮合、重付加など）によりポリマー部分を形成する方法；および
- 2）（m12）および（m2）とは別の、ポリマー部分導入のための変性剤（m3）を用いて、（a1）のカルボキシル基の一部をポリマー変性するか、又は（m3）と（m12）および／または（m2）とを併用して、該官能基に加えてポリマー部分を導入する方法。

樹脂（a12）の製造に用いる変性剤（m12）には、（m121）アミノカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸、（m120）それらの前駆体（上記化合物を形成しうる化合物、以下同様）たるラクタムおよびラクトン、（m122）カルボキシ反応性のカップリング剤とポリカルボン酸類（酸もしくはそのエステル形成性誘導体を指す。以下同様）との組合せ、並びにこれらの2種以上の組合せが含まれる。（a11）の2次変性は、（m121）の（重）縮合、（m120）の開環付加（重合）、又は（m122）のカップリング反応によって、行うことができる。

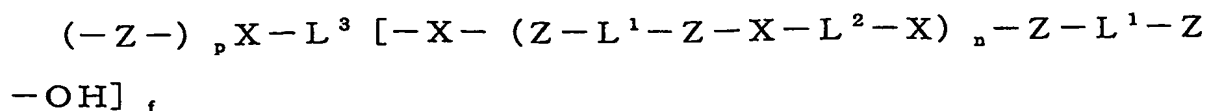
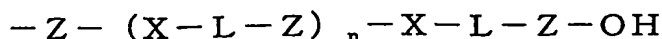
ラクタムには、C4～15（好ましくはC6～12）のもの、例えばカプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタムおよびウンデカノラクタム；アミノカルボン酸には、C2～12のもの、例えばアミノ酸〔グリシン、アラニン、バ

リン、(イソ)ロイシン、フェニルアラニン等]、 $\omega$ -アミノアルカン酸(例えば $\omega$ -アミノカプロン、 $\omega$ -アミノエナント、 $\omega$ -アミノカプリル、 $\omega$ -アミノペルゴン、 $\omega$ -アミノカプリン、11-アミノウンデカンおよび12-アミノドデカン酸)、および芳香族アミノカルボン酸(例えば $o$ -、 $m$ -および $p$ -アミノ安息香酸) ; ラクトンおよびヒドロキシカルボン酸には、上記ラクタムおよびアミノカルボン酸に相当する(NHがOに置換った)もの(例えば $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\omega$ -ヒドロキシカプロン酸、サリチル酸、 $p$ -および $m$ -ヒドロキシ安息香酸)、並びにグリコール酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸およびベンジル酸が含まれる。好ましいのはカプロラクタムおよび12-アミノドデカン酸である。変性剤(m121)または(m120)の量は、(a1)の不飽和ジカルボン酸(無水物)基またはカルボキシル基1個当たり1~10モルまたはそれ以上、好ましくは1モルである。

カルボキシ反応性のカップリング剤には、カルボキシル基と反応性の基を2個またはそれ以上有する化合物、たとえばポリアミン(以下PAと略記)、ポリオール、有機ポリイソシアネート(以下PIと略記)、ポリエポキシドおよびエポキシアルコールが含まれる。これらのPA、ポリオール、PI、ポリエポキシドおよびポリカルボン酸には後述のもの、ラクタムおよびラクトンには上記のもの、エポキシアルコールにはグリシドール等が含まれる。

樹脂(a1)のカルボキシ変性度は特に限定されるものではないが、樹脂水性分散体から形成される塗膜とプラスチック基材との接着性、および架橋後の塗膜の耐ガソール性の観点から、(a1)の酸価は好ましくは5~100(mg KOH/g、以下同様)、さらに好ましくは10~80、とくに20~60である。

(a12)は、(a11)のカルボキシル基(カルボン酸基またはカルボン酸無水物基、以下同様)の少なくとも一部が例えば下記一般式で示されるカルボキシ含有基に変換された構造を有する。





$(-Z-)_p X-L^3 [-X-Z-(L-X-Z)_n -L^1-(Z-X-L)_n -Z-OH]_f$

式中、Zは $-CO-$  (カルボニル基) ; nは0または1以上 (1~9またはそれ以上) の整数 ; Lは、アミノカルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸の残基

- 5 (アミノもしくはヒドロキシル基とカルボキシル基が除かれた)、又はラクタムもしくはラクトンの残基 (アミドもしくはエステル結合が除かれた) ;  $L^1$ はポリカルボン酸の残基 (2個のカルボキシル基が除かれた) ;  $L^2$ はジアミンもしくはジオールの残基 (アミノもしくはヒドロキシル基が除かれた) ; fは0または1以上の整数 ;  $L^3$ は、 $(1+f)$  価のPA、ポリオールもしくはPIの残基
- 10 (アミノ、ヒドロキシルもしくはイソシアネート基が除かれた)、又はエポキシ開環基 (エポキシドの開環により形成される基) ; pは1または2 ; Xは、 $-O-$  (Lがヒドロキシカルボン酸もしくはラクトンの残基、 $L^2$ がジオールの残基、 $L^3$ がポリオールの残基もしくはエポキシ開環基のとき) または $-NH-$  (Lがアミノカルボン酸もしくはラクタムの残基、 $L^2$ がジアミンの残基、 $L^3$ がPA
- 15 もしくはPIの残基のとき) [ $L^3$ がPAの残基でpが2のときは $(-Z-)_p$ に結合したXは $>N-$ ] [すなわち $(-Z-)_p X-$ は、エステル結合、アミド結合またはイミド結合] を表す。上記および以下において、複数個存在する場合の各記号は同一でも異なってもよい。

- エポキシ開環基には、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、およびポリエポキシ開環基、例えば式 $-CR^1-CR^2-E-(CR^2-CR^1-)_f$ で示される基が含まれる。[式中、Eはポリエポキシドの残基 (エポキシ基が除かれた) ;  $R^1$ および $R^2$ の、一方 (例えば $R^2$ ) はOHであり、他方 (例えば $R^1$ ) はHであるか、又はそれら (例えば2個の $R^1$ ) が互に又はEと結合して環を形成していてもよい (Eが脂環式ポリエポキシドの残基の場合) 。]

- 25 樹脂 (a 1) のうちで好ましいのは、(a 1 1)、とくに不飽和ジカルボン酸 (無水物) で変性されたポリオレフィンである。

樹脂 (a 2) は、(a 1) を変性剤 (m 2) の1種または2種以上と反応させることにより更に変性 (2次変性、3次変性またはそれ以上) して、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基からなる群か

ら選ばれる、少なくとも1個の官能基を導入してなるものであり；導入した官能基に応じて、OH変性ポリオレフィン樹脂（a 2 1）、SH変性ポリオレフィン樹脂（a 2 2）、アミノ変性ポリオレフィン樹脂（a 2 3）、NCO変性ポリオレフィン樹脂（a 2 4）およびカルボジイミド（以下CDと略記）変性ポリオレフィン樹脂（a 2 5）を包含する。

上記官能基導入に用いる変性剤（m 2）には、該官能基とカルボキシ反応性基とを有する多官能化合物、その前駆体、カルボキシ反応性基を有するカップリング剤と該カップリング剤と反応性の基と該官能基とを有する多官能化合物との組合せ、およびこれらの2種以上の組合せが含まれる。カルボキシ反応性基には、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基が含まれる。これらは、導入する官能基と同一でも異なってもよい。上記多官能化合物は、上記のようなポリマー（多官能ポリマー）でも、低分子量のものでも、両者の併用でもよい。また、低分子量の多官能化合物と単官能の（1個のカルボキシ反応性基もしくはカップリング剤と反応性の基を有する）ポリマーとを併用してポリマー部分を導入することもできる。

（a 2 1）、（a 2 2）、（a 2 3）および（a 2 4）は、（a 1）を、それぞれ、OH変性剤（m 2 1）、SH変性剤（m 2 2）、アミノ変性剤（m 2 3）およびNCO変性剤（m 2 4）と反応（直接またはカップリング剤を介して反応）させて2次もしくは3次変性することにより製造することができる。（a 2 5）は（a 2 4）をCD変性することにより製造することができる。

OH変性剤（m 2 1）には、（m 2 1 1）カルボキシ反応性基とヒドロキシル基とを有する多官能化合物（ヒドロキシルアミン、ポリオール等）、（m 2 1 0）その前駆体たるエポキシド、（m 2 1 2）カルボキシ反応性基のカップリング剤とこれと反応性の基とヒドロキシル基とを有する多官能化合物（ヒドロキシルアミン、ポリオール、ヒドロキシカルボン酸等）との組合せ、およびこれらの2種以上の組合せが含まれる。

ヒドロキシルアミンには、C 2～10の、（ジ）アルカノールアミン、シクロアルカノールアミンおよびアルキルアルカノールアミン、例えば2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノ

ブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、ジエタノールアミン、ジ-n-およびi-プロパノールアミン、3-アミノメチルー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノール、メチルエタノールアミンおよびエチルエタノールアミンが含まれる。好ましいのは、2-アミノエタノールである。

- 5 ヒドロキシルアミンによる変性は(a 1)とヒドロキシルアミンとを直接反応させることにより行うことができる。反応温度は通常120~230℃である。変性に用いるヒドロキシルアミンのアミノ基と(a 1)のカルボン酸(無水物)基との当量比は、通常0.1~2、好ましくは0.3~1.5、とくに0.5~1.2、最も好ましくは1である。

- 10 エポキシドには、モノエポキシド、例えばアルキレンオキシド(以下AOと略記)、グリシジルエーテル(以下GEと略記)[アルキル(C1~12またはそれ以上)GE、例えばブチルGE]、グリシジルエステル(以下GSと略記)[モノカルボン酸(C1~12またはそれ以上の脂肪族、脂環式および芳香族モノカルボン酸)のGS]およびエポキシアルコール(グリシドール等) ;並びにポリ
- 15 リエポキシド(後述のもの)が含まれる。

- AOには、C2~12またはそれ以上(好ましくはC2~4)のAO、例えばエチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、1, 2-, 2, 3-および1, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフランおよび3-メチルーテトラヒドロフラン(以下それぞれEO、PO、BO、THFおよびMTHFと略記)、1, 3-
- 20 -プロピレンオキシド、イソBO、C5~12の $\alpha$ -オレフィンオキシド、置換AO、たとえばスチレンオキシドおよびエピハロヒドリン(エピクロルヒドリンなど)、並びにこれらの2種以上の併用(ランダム付加および/またはブロック付加)が含まれる。

ヒドロキシカルボン酸には前掲のものが含まれる。

- 25 ポリオールには、2価~8価またはそれ以上の、高分子ポリオール(250以上のOH当量を有する)、低分子ポリオール(250未満のOH当量を有する)、およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。

低分子ポリオールには、多価アルコール、ならびに低分子OH末端ポリマー(PTポリオールおよびPSポリオール)が含まれる。

多価アルコールには、以下のものが含まれる。

- 2価アルコール（C 2～20またはそれ以上）、例えばC 2～12の脂肪族2価アルコール〔（ジ）アルキレングリコール、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールおよび3-メチルペンタンジオール（以下それぞれEG、DEG、PG、DPG、BD、HD、NPGおよびMPDと略記）、ドデカンジオール等〕；C 6～10の脂環式2価アルコール〔1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等〕；C 8～20の芳香族2価アルコール〔キシリレングリコール、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン等〕；
- 3価～8価またはそれ以上の多価アルコール、例えば（シクロ）アルカンポリオール及びそれらの分子内もしくは分子間脱水物〔グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールおよびジペンタエリスリトール（以下それぞれGR、TMP、PE、SOおよびDPEと略記）、1, 2, 6-ヘキサントリオール、エリスリトール、シクロヘキサントリオール、マンニトール、キシリトール、ソルビタン、ジグリセリンその他のポリグリセリン等〕、糖類およびその誘導体〔たとえば蔗糖、グルコース、フラクトース、マンノース、ラクトース、およびグリコシド（メチルグルコシド等）〕；
- 含窒素ポリオール（3級アミノ基含有ポリオールおよび4級アンモニウム基含有ポリオール）：含窒素ジオール、例えばC 1～12の脂肪族、脂環式および芳香族1級モノアミン〔メチルアミン、エチルアミン、1-および2-プロピルアミン、（イソ）アミルアミン、ヘキシルアミン、1, 3-ジメチルブチルアミン、3, 3-ジメチルブチルアミン、1-, 2-および3-アミノヘプタン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、シクロプロピルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ベンジルアミン等〕のビスヒドロキシアシル（C 2～4）化物〔ビス（2-ヒドロキシエチル）化物、ビス（ヒドロキシプロピル）化物等、たとえば米国特許第4, 271, 217号明細書に記載の3級窒素原子含有ポリオール〕、およびそれらの4級化物〔上記米国特許明細書に記載の4級化剤またはジアルキルカーボネート（後述

- のもの) による4級化物]、例えば上記米国特許明細書に記載の4級窒素原子含有ポリオール；及び3価～8価またはそれ以上の含窒素ポリオール、例えばトリアルカノール(C2～4)アミン(トリエタノールアミン等)およびC2～12の脂肪族、脂環式、芳香族および複素環PA[後述のもの、たとえばエチレンジアミン、トリレンジアミン、アミノエチルピペラジン]のポリヒドロキシアルキル(C2～4)化物[ポリ(2-ヒドロキシエチル)化物、ビス(ヒドロキシプロピル)化物等；たとえばテトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンおよびペンタキス(2-ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン]、およびこれらの上記と同様の4級化物；
- 10 スルホ基含有ポリオール：上記2価および3価～8価またはそれ以上の多価アルコールにスルホ基を導入してなるもの、例えばスルホグリセリン、スルホエリスリトール、スルホジ(ヒドロキシメチル)ベンゼン、スルホジ(ヒドロキシエチル)ベンゼン、スルホジ(ヒドロキシプロピル)ベンゼン、スルホヒドロキシメチルヒドロキシエチルベンゼン、およびそれらの塩(後述のアニオン性界面活性剤におけると同様の塩)。
- 15

- 低分子OH末端ポリマーには、後述のような、PTポリオール、PSポリオールおよびPUポリオールで250未満のOH当量を有するものが含まれる。例えば低重合度のAO開環重合物および活性水素原子含有多官能化合物の低モルAO付加物[たとえば後述のPEG、PPG、PTMG等、ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよびビスフェノールAのEO2～4モル付加物]、低縮合度の縮合PSポリオールおよびポリオールの低モルラクトン付加物[ポリカルボン酸と過剰(カルボキシル基1個当たり1モル)の多価アルコールとの縮合物(たとえばジヒドロキシエチルアジペート)およびEGのカプロラクトン1モル付加物]、ならびに低重合度のPUポリオール[PIと過剰(イソシアネート基1個当たり1モル)の多価アルコールとの反応生成物(たとえばTDI1モルとEG2モルとの反応生成物)]が挙げられる。
- 25

高分子ポリオールは、通常250～3,000またはそれ以上のOH当量(OH価に基づく、OH当りの分子量)を有する。該ポリオールは、通常500～5,000またはそれ以上、好ましくは700～4,500のMnを有し；好ましく

は500～6,000、とくに700～4,000の重量平均分子量（測定はGPC法による。以下Mwと略記）を有する。その例には、OH末端のポリマー〔PT、PS、PD、PU、ビニル系ポリマー（以下VPと略記）およびポリマーポリオール（以下P/Pと略記）〕、およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。

OH末端のPTには、AOの開環重合物、少なくとも2個（2個～8個またはそれ以上）の活性水素原子を有する開始剤に1種または2種以上のAOを付加させた構造を有するPTポリオール（AO付加物）、およびそれら（同一または異なる）の2分子またはそれ以上をカップリング剤でカップリングさせてなるPTポリオールが含まれる。

AO付加の開始剤には、例えば前掲の、多価アルコール、ヒドロキシルアミン、アミノカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸；多価フェノール；並びにポリカルボン酸（後述）が含まれる。

多価フェノールには、C6～18の2価フェノール、例えば単環2価フェノール（ハイドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ウルシオール等）、ビスフェノール（ビスフェノールA、F、C、B、ADおよびS、ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2'-ブタン等）、および縮合多環2価フェノール〔ジヒドロキシナフタレン（たとえば1,5-ジヒドロキシナフタレン）、ピナフトール等〕；並びに3価～8価またはそれ以上の多価フェノール、例えば単環多価フェノール（ピロガロール、フロログルシノール、および1価もしくは2価フェノール（フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール等）のアルデヒドもしくはケトン（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、グリオキザール、アセトン）低縮合物（たとえばフェノールもしくはクレゾールノボラック樹脂、レゾールの中間体、フェノールとグリオキザールもしくはグルタルアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノール、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノール）が含まれる。これらのうち好ましいのは、脂肪族2価アルコール及びビスフェノール、とくにエチレングリコール及びビスフェノールAである。

開始剤へのAOの付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒、または触媒

(アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒など)の存在下(とくにAO付加の後半の段階で)に常圧または加圧下に1段階または多段階で行なわれる。2種以上のAOは、ランダム付加、ブロック付加、両者の組合せ(例えばランダム付加に次いでブロック付加)の何れでもよい。

- 5      AO付加物のカップリング剤には、ポリハライド、例えばC 1～6のアルカンポリハライド(例えばC 1～4のアルキレンジハライド:メチレンジクロライド、1, 2-ジブロモエタン等);エピハロヒドリン(エピクロルヒドリン等);およびポリエポキシド(後述のもの)が含まれる。

- 10      OH末端のPTの例には、PTジオール、例えばポリアルキレングリコール(以下PAGと略記)[例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレンエーテルグリコール(以下それぞれPEG、PPGおよびPTMGと略記)、ポリ-3-メチルテトラメチレンエーテルグリコール]、共重合ポリオキシアルキレンジオール[EO/PO共重合ジオール、THF/EO共重合ジオール、THF/MTHF共重合ジオールなど(重量比たとえば1/9～9/1)]、芳香環含有ポリオキシアルキレンジオール[ポリオキシアルキレンビスフェノールA(ビスフェノールAのEOおよび/またはPO付加物など)];および3官能以上のPTポリオール、例えばポリオキシプロピレントリオール(GRのPO付加物など);並びにこれらの1種以上をメチレンジクロ
- 15      ライドでカップリングしたものが含まれる。

- 20      OH末端のPSには、縮合PSポリオール、ポリラクトン(以下PLと略記)ポリオール、ヒマシ油系ポリオール[ヒマシ油(リシノール酸トリグリセリド)およびそのポリオール変性物]、およびポリカーボネートポリオールが含まれる。

- 25      縮合PSポリオールは、ポリオールとポリカルボン酸類(および必要によりヒドロキシカルボン酸)との重縮合またはポリオールとポリカルボン酸無水物およびAOとの反応により、PLポリオールはポリオールを開始剤とするラクトンの開環付加(またはポリオールとヒドロキシカルボン酸との重縮合)により、ヒマシ油のポリオール変性物はヒマシ油とポリオールとのエステル交換反応により、そしてポリカーボネートポリオールはポリオールを開始剤とするアルキレンカーボネートの開環付加/重縮合、ポリオールとジフェニルもしくはジアルキルカー

ポネートの重縮合（エステル交換）、またはポリオールもしくは2価フェノール（前掲のもの：ビスフェノールA等）のホスゲン化により、製造することができる。

PSの製造に用いるポリオールは、通常1000以下、好ましくは30～500のOH当量（OH当りのMn）を有する。その例には、上記の多価アルコール  
5 [ジオール（例えばEG、1,4-BD、NPG、HDおよびDEG）および3価以上のポリオール（GR、TMP、PEなど）]、上記PTポリオール（PEG、PPG、PTMG等）、およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。縮合PSポリオールの製造に好ましいのは、ジオール、およびそれと少割合（たとえば10当量%以下）の3価以上のポリオールとの併用である。

ポリカルボン酸には、ジカルボン酸および3価～4価またはそれ以上のポリカルボン酸が含まれる。それらの例には、C2～30またはそれ以上（好ましくはC2～12）の飽和および不飽和の脂肪族ポリカルボン酸、例えばC2～15ジカルボン酸（たとえばシュウ、コハク、マロン、アジピン、スベリン、アゼライン、セバチン、ドデカンジカルボン、マレイン、フマルおよびイタコン酸）、C  
15 6～20トリカルボン酸（たとえばトリカルバリルおよびヘキサントリカルボン酸）]；C8～15の芳香族ポリカルボン酸、例えばジカルボン酸（たとえばテレフタル、イソフタルおよびフタル酸）、トリーおよびテトラカルボン酸（たとえばトリメリットおよびピロメリット酸）；C6～40の脂環式ポリカルボン酸（ダイマー酸など）；及びスルホ基含有ポリカルボン酸 [上記ポリカルボン酸にスルホ基を導入してなるもの、例えばスルホコハク、スルホマロン、スルホグルタル、スルホアジピンおよびスルホイソフタル酸、およびそれらの塩（後述のアニオン性界面活性剤におけると同様の塩）]；並びにカルボキシ末端のポリマーが含まれる。

25 カルボキシ末端のポリマーには、PTポリカルボン酸、例えばポリオール [上記の多価アルコール、PTポリオール等] のカルボキシメチルエーテル（アルカリの存在下にモノクロル酢酸を反応させて得られる）；及びPD、PSおよび／またはPUポリカルボン酸、例えば上記ポリカルボン酸を開始剤としてラクタムもしくはラクトン（前記）を開環重合させてなるポリラクタムポリカルボン酸お



よびP Lポリカルボン酸、上記ポリカルボン酸類の2分子またはそれ以上をポリオール（上記）またはP AもしくはP I（後述）でカップリング（エステル化またはアミド化）させてなる縮合P Sポリカルボン酸および縮合P Dポリカルボン酸、および上記のポリカルボン酸類およびポリオールとP Iを反応（ウレタン化およびエステル化もしくはアミド化）させてなるP Uポリカルボン酸が含まれる。

エステル形成性誘導体には、酸無水物、低級アルキル（C 1～4）エステルおよび酸ハライド、例えばコハク、マレイン、イタコンおよびフタル酸無水物、テレフタル酸ジメチル、並びにマロニルジクロライドが含まれる。

縮合P Sポリオールの製造に好ましいのは、ジカルボン酸類、およびそれと少割合（たとえば10当量%以下）の3価～4価またはそれ以上のポリカルボン酸類との併用である。

ラクトンおよびヒドロキシカルボン酸には前掲のものが含まれる。

アルキレンカーボネートには、C 2～6のアルキレン基を有するもの、例えばエチレンおよびプロピレンカーボネートが含まれる。ジアルキルカーボネートには、C 1～4のアルキル基を有するもの、例えばジメチル、ジエチルおよびジイソプロピルカーボネートが含まれる。

OH末端のP Sの具体例には、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリエチレン／プロピレンアジペート、ポリエチレン／ブチレンアジペート、ポリブチレン／ヘキサメチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペート、ポリエチレンアゼレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンアゼレート、ポリブチレンセバケート、ポリカプロラクトンジオールおよびポリヘキサメチレンカーボネートジオールが含まれる。

OH末端のP Dには、ポリカルボン酸類（上記）を、ヒドロキシルアミン（前記）又はポリオール（上記）およびP A（後述）と重縮合させてなる、ポリ（エステル）アミドポリオールが含まれる。

OH末端のP Uには、ポリオールをP Iで変性してなるOH末端ウレタンプレポリマーが含まれる。ポリオールには、前掲の、多価アルコール、高分子ポリオール（上記OH末端のP TおよびP S、ならびに後述のOH末端のV PおよびP

／P)、並びにこれらの2種以上の併用が含まれる。好ましいのは高分子ポリオール(とくにOH末端のPSおよびとくにPT)およびこれと低分子ポリオール(とくに多価アルコール)との併用である。併用する低分子ポリオールの量は、

- 5 できるが、一般に、高分子ポリオール1当量に対して、0.01~0.5当量、さらに0.02~0.4当量、とくに0.1~0.2当量が好ましい。OH末端ウレタンプレポリマー製造に当り、ポリオールとPIとの当量比(OH/NCO比)は、通常1.1~10、好ましくは1.4~4、とくに1.4~2である。ポリオールとPIとは、1段で反応させても、多段で反応(例えばポリオールも
- 10 しくはPIの一部を反応させたのち残部を反応)させてもよい。

PIには、2~6個またはそれ以上(好ましくは2~3個、とくに2個)のイソシアネート基を有する、下記のPI、およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。

- C(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~18の脂肪族PI:ジイソシアネート(以下DIと略記)、例えばエチレンDI、テトラメチレンDI、ヘキサメチレンDI(HDI)、ヘプタメチレンDI、オクタメチレンDI、デカメチレンDI、ドデカメチレンDI、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンDI、リジンDI、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、2,6-ジイソシアナトエチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレートおよびビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート;及び3官能以上のPI(トリイソシアネート等)、例えば1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートおよびリジンエステルトリイソシアネート(リジンとアルカノールアミンとの反応生成物のホスゲン
- 25 化物、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-および/または3-イソシアナトプロピル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなど);

C4~15の脂環式PI:DI、例えばイソホロンDI(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-DI(水添MDI)、シクロヘキシレンDI、メチ

ルシクロヘキシレンDI、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキシレン-1, 2-ジカルボキシレートおよび2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンDI; 及び3官能以上のPI(トリイソシアネート等)、例えばビスシクロヘプタントリイソシアネート;

- 5 C8~15の芳香脂肪族PI:m-および/またはp-キシリレンDI(XDI)、ジエチルベンゼンDIおよび $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンDI(TMxDI);

C6~20の芳香族PI:DI、例えば1, 3-および/または1, 4-フェニレンDI、2, 4-および/または2, 6-トリレンDI(TDI)、4, 4'

- 10 -および/または2, 4'-ジフェニルメタンDI(MDI)、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンおよび1, 5-ナフチレンDI; 及び3官能以上のPI(トリイソシアネート等)、例えば粗製TDI、粗製MDI(ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート);

- 並びに、PIの変性体:これらのPIの変性体(例えばCD、ウレタン、ウレア、イソシアヌレート、ウレトイミン、アロファネート、ビウレット、オキサゾリドンおよび/またはウレトジオン基を有する変性体)、たとえばMDI、TDI、HDI、IPDIなどのウレタン変性物(ポリオールと過剰のPIとを反応させて得られるNCO末端ウレタンプレポリマー)、ビウレット変性物、イソシアヌレート変性物、トリヒドロカルビルホスフェート変性物、およびこれらの混合物。
- 20

ウレタン変性に用いるポリオールには、前述の多価アルコール、PTポリオールおよび/またはPSポリオールが含まれる。好ましいのは、500以下、とくに30~200のOH当量を有するポリオール、例えばグリコール(EG、PG、DEG、DPG等)、トリオール(TMP、GR等)、4官能以上の高官能ポリオール(PE、SO等)およびこれらのAO(EOおよび/またはPO)(1~40モル)付加物、とくにグリコールおよびトリオールである。ウレタン変性におけるPIとポリオールとの当量比(NCO/OH比)は、通常1.1~10、好ましくは1.4~4、とくに1.4~2である。

上記変性PIの遊離イソシアネート基含量は通常8～33%、好ましくは10～30%、とくに好ましくは12～29%である。

PIのうちで、耐光性の観点から好ましいのは、非芳香族系（脂肪族、脂環式および芳香脂肪族）PI、とくに脂肪族PI、脂環式PIおよびこれらの併用で

5 ある。

OH末端のVPには、ポリブタジエン系ポリオール、例えばOH末端のブタジエンホモポリマーおよびコポリマー（スチレンーブタジエンコポリマー、アクリロニトリルーブタジエンコポリマーなど）〔1, 2-ビニル構造を有するもの、1, 4-トランス構造を有するもの、1, 4-シス構造を有するもの、およびこれら

10 れらの2種以上を有するもの（1, 2-ビニル／1, 4-トランス／1, 4-シスのモル比100～0／100～0／100～0、好ましくは10～30／50～70／10～30〕、並びにこれらの水素添加物（水素添加率：例えば20～100%）；アクリルポリオール、例えばアクリル共重合体〔アルキル（C1～20）（メタ）アクリレート、またはこれらと他のモノマー（スチレン、アクリル酸など）との共重合体〕にヒドロキシル基を導入したもの〔ヒドロキシル基の導入は主としてヒドロキシエチル（メタ）アクリレートによる〕；および部分鹼化エチレン／酢酸ビニル共重合体が含まれる。

15

P/Pは、ポリオール（前述のOH末端のPTおよび／またはPS、またはこれと前述の多価アルコールとの混合物）中でエチレン性不飽和モノマーをその場で重合させることにより得られる。エチレン性不飽和モノマーには、後述の（b）の原料モノマーとして挙げられるものが含まれる。具体的には、アクリル系モノマー、例えば（メタ）アクリロニトリルおよびアルキル（C1～20またはそれ以上）（メタ）アクリレート（メチルメタクリレート等）；炭化水素（以下HCと略記）系モノマー、例えば芳香族不飽和HC（スチレン等）および脂肪族不飽和HC（C2～20またはそれ以上のアルケン、アルカジエン等、例えばα-オレフィンおよびブタジエン）；並びにこれらの2種以上の併用〔例えばアクリロニトリル／スチレンの併用（重量比100／0～80／20）〕が含まれる。

25

P/Pは、例えば5～80%またはそれ以上、好ましくは30～70%の重合体含量を有する。

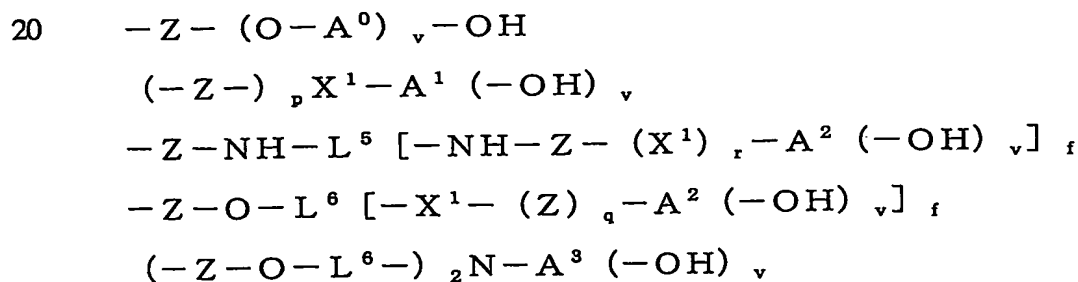
高分子ポリオールのうちで好ましいのはPTポリオールおよびPSポリオールである。

(m212)のカップリング剤には、アミノもしくはヒドロキシル基と反応性の基と(イソシアネート基、エポキシ基、ハロゲン含有基等)と、カルボキシ反  
5 応性基(イソシアネート基、エポキシ基等)とを有するもの、例えばPI、ポリ  
エポキシド(後述のもの)、エピハロヒドリン(エピクロルヒドリン等)および  
エポキシアルコール(グリシドール等)が含まれる。

樹脂(a21)は、(a1)と(m211)との直接反応(エステル結合もし  
くはアミド結合の形成)、(a1)への(m210)の開環付加、(m212)  
10 のカップリング剤による多官能化合物と(a1)とのカップリング(ウレタン結  
合もしくはウレア結合の形成、エポキシ開環付加、または脱ハロゲン化水素)に  
より、製造することができる。

樹脂(a21)のOH変性度は特に限定されるものではないが、(a21)は  
通常4~280(mg KOH/g、以下同様)のOH価を有する。(c)との反  
15 応性、樹脂水性分散体から形成される塗膜とプラスチック基材との接着性、およ  
び架橋後の塗膜の耐ガンホール性の観点から、(a21)は5~100、さらに  
10~80、とくに20~60のOH価を有するのが好ましい。

(a21)は、(a1)のカルボキシル基が、例えば下記一般式で示されるO  
H含有基に変換された構造を有する。



25 式中、vは1以上の整数；A<sup>0</sup>はC2~12のアルキレン基または一般式-C  
H<sub>2</sub>-CH(-R<sup>0</sup>)-で示される基；R<sup>0</sup>はフェニル基、ヒドロキシメチル基ま  
たはC2~13のアルコキシメチルもしくはアシロキシメチル基；A<sup>1</sup>は(1+  
v)価のヒドロキシルアミンもしくはポリオールの残基[アミノ(-NHR)も  
しくはヒドロキシル基が除かれた]；A<sup>2</sup>はA<sup>1</sup>またはヒドロキシカルボン酸の

残基； $A^3$ はヒドロキシルアミンの残基（アミノ基が除かれた）； $L^5$ は $(1+f)$ 価のPIの残基； $L^6$ は $(1+f)$ 価のエポキシ開環基； $X^1$ は、 $-O-$ （ $A^1$ 、 $A^2$ がポリオールもしくはヒドロキシカルボン酸の残基のとき）、または  
 5  $-NR-$ （ $A^1$ 、 $A^2$ がヒドロキシルアミンの残基のとき）； $R$ はH、C1～10のアルキル基またはC2～4のヒドロシアルキル基； $r$ および $q$ は0または1（ $A^2$ がヒドロキシカルボン酸の残基のときは $r$ は0で $q$ は1、 $A^2$ がヒドロキシルアミンの残基のときは $r$ は1で $q$ は1、 $A^2$ がポリオールの残基のときは $r$ は1で $q$ は0）； $Z$ および $f$ とエポキシ開環基および各残基の定義は、前記カルボキシ含有基の一般式におけると同じである。

10 SH変性剤（m22）には、（m221）カルボキシ反応性基とメルカプト基とを有する多官能化合物（ポリチオール、メルカプトアミン等）、（m220）その前駆体（メルカプト化剤等）、（m222）カルボキシ反応性のカップリング剤と該カップリング剤と反応性の基とメルカプト基とを有する多官能化合物（ポリチオール、メルカプトアミン、メルカプトカルボン酸等）との組合せ、およ  
 15 びこれらの2種以上の組合せが含まれる。

ポリチオール、メルカプトアミンおよびメルカプトカルボン酸には、前掲のヒドロキシルアミン、ポリオール（多価アルコール、OH末端ポリマー等）およびヒドロキシカルボン酸に相当する〔OHがSHに、又はOHおよびO（エーテル結合もしくはカルボニル基のOの少くとも一部）がSHおよびSに置き換った〕  
 20 ものが含まれる。例えばアルカンポリチオール（1，4-ブタンジチオール等）、SH末端ポリマー〔ポリ（チオ）エーテルポリチオール、ポリ（チオ）エステルポリチオール等〕、アミノアルキルメルカプトタン（2-アミノエチルメルカプトタン等）、および脂肪族および芳香族メルカプトカルボン酸（チオグリコール酸、チオリンゴ酸、メルカプト安息香酸等）が挙げられる。カップリング剤には、（  
 25 m212）におけると同様のものが含まれる。メルカプト化剤には、硫化水素および五硫化二リンが含まれる。

樹脂（a22）は、OH含有多官能化合物に代えてSH含有多官能化合物を用いる以外は（a21）と同様にして（a1）を変性する方法、または（a21）のヒドロキシル基の少くとも一部をメルカプト化剤でメルカプト基に変換する方

法により、製造することができる。

- (a 2 2) のSH変性度は特に限定されるものではないが、樹脂水性分散体から形成される塗膜とプラスチック基材との接着性、および架橋後の塗膜の耐ガンホール性の観点から、SH当量(メルカプト基当りの分子量)が、前記(a 2 1)のOH当量と同様の範囲内にあるのが好ましい。

- (a 2 2) は、(a 1) のカルボキシル基が、前記(a 2 1) のヒドロキシ含有基に相当する[OHがSHに、又はOHおよびO(エーテル結合もしくはカルボニル基のOの少くとも一部)がSHおよびSに置き換った]メルカプト含有基、または上記OH含有基中のOHの少くとも一部がSHに置換されたメルカプト含有基に変換された構造を有する。

- アミノ変性剤(m 2 3)には、(m 2 3 1)カルボキシ反応性基とアミノ基とを有する多官能化合物(PA等)、(m 2 3 0)その前駆体(ブロックドPA、ブロックドヒドロキシルアミン、アルキレンイミン、アミノアルキル化剤等)、(m 2 3 2)カルボキシ反応性のカップリング剤と、該カップリング剤と反応性の基とアミノ基とを有する多官能化合物(PA等)もしくはその前駆体(ブロックドPA、ブロックドヒドロキシルアミン、ブロックドアミノカルボン酸等)との組合せ; およびこれらの2種以上の組合せが含まれる。

- PAには、1級および/または2級PA、例えば前記PIに相当する(NCOがNH<sub>2</sub>に置き換った)、脂肪族(C 2 ~ 1 8)、脂環式(C 4 ~ 1 5)、芳香脂肪族(C 8 ~ 1 5)および芳香族(C 6 ~ 2 0)のPA; ポリアルキレン(C 2 ~ 6)PA(重合度2 ~ 1 0またはそれ以上)、例えばポリエチレンPA(ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等)、および相当するポリプロピレンPA; 重合脂肪酸PA[脂肪酸(リノール酸、リノレン酸、オレイン酸等)の重合体(ダイマー酸など)から誘導される(そのアミドもしくはニトリルを水素化してなる)PA]; アミノ末端ポリマー(下記); これらのPAの部分アルキル(C 1 ~ 1 0)化および/またはヒドロキシアアルキル(C 2 ~ 4)化物(N-アルキルジアミン、N, N'-ジアルキルジアミン、N-ヒドロキシアアルキルジアミン、N, N'-ジヒドロキシアアルキルジアミン等); 並びに複素環PA、例えばピペラジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン等、

およびそれらのN-アミノアルキル-およびN, N'-ジアミノアルキル置換体(アミノエチルピペラジン等)が含まれる。

アミノ末端ポリマーには、アミノ末端PT、例えば前記ポリオール(多価アルコール、PTポリオール等)のC3~10(好ましくはC3)アミノアルキルエーテル[シアノアルキル化物(シアノエチル化物等)の水素化物];アミノ末端PD、例えばアミノ末端縮合PD[上記PAとポリカルボン酸類(前掲)との重縮合により得られる]およびアミノ末端ポリラクタム[上記PAを開始剤とラクタムもしくはアミノカルボン酸(前掲)との開環付加もしくは重縮合により得られる]が含まれる。

10 好ましいPAは、ジアミン(以下DAと略記)、とくに脂肪族DAである。更に好ましいのは、C2~12のもの[エチレンDA(以下EDAと略記)、ヘキサメチレンDA、ヘプタメチレンDA、オクタメチレンDAおよびデカメチレンDA]、とくにEDAである。

15 ブロックドPA、ブロックドヒドロキシルアミンおよびブロックドアミノカルボン酸には、それぞれ、上記PA、前掲のヒドロキシルアミンおよびアミノカルボン酸のアミノ基を、ケトンまたはアルデヒドでケチミン-ブロックまたはアルジミン-ブロックしてなる、ポリケチミン、ヒドロキシル基含有ケチミンおよびカルボキシル基含有ケチミン並びに相当するアルジミンが含まれる。ケトンおよびアルデヒドには、C3~8のケトン(アセトン、メチルエチルケトン等)およびC2~8のアルデヒド(アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等)が含まれる。

アルキレンイミンには、C2~12(好ましくはC2~6)のもの、例えばエチレンイミン、プロピレンイミン、ブチレンイミンおよびヘキシレンイミンが含まれる。

25 カップリング剤には(m212)におけると同様のものが含まれる。

アミノアルキル化剤には、シアノアルキル化剤[例えば(メタ)アクリロニトリル]と還元剤(水素等)との組合せが含まれる。

樹脂(a23)は、(a1)と(ブロックド)PAとの反応(アミド結合の形成)、(a1)とブロックドヒドロキシルアミンとの反応(エステル結合の形成)



- )、(a 1) へのアルキレンイミンの開環付加、(a 2 1) のヒドロキシル基の  
 少くとも一部のアミノアルキル化（例えばアクリロニトリルによるシアノエチル  
 化および水素化）、(m 2 3 2) のカップリング剤による多官能化合物と (a 1  
 ) とのカップリング（ウレタン結合、ウレア結合もしくはアミド結合の形成、エ  
 5 ポキシ開環付加、または脱ハロゲン化水素）により、製造することができる。ブ  
 ロックド P A、ブロックドヒドロキシルアミンまたはブロックドアミノカルボン  
 酸を用いた場合は、必要によりブロックドアミノ基（ケチミン—ブロックまたは  
 アルジミン—ブロックされたアミノ基）を加水分解してアミノ基に変換すること  
 ができる。
- 10 P Aによる変性は、(a 1) と P Aとを直接反応させることにより行うことが  
 できる。P Aのアミノ基／(a 1) のカルボン酸（無水物）基の当量比は、通常  
 0. 1～2／1、好ましくは0. 3～1. 5／1、更に好ましくは0. 5～1.  
 2／1、とくに1／1である。反応温度は通常120～230℃である。

- 樹脂 (a 2 3) のアミノ変性度は特に限定されるものではないが、樹脂水性分  
 15 散体から形成される塗膜とプラスチック基材との接着性、および架橋後の塗膜の  
 耐ガソール性の観点から、アミン価（1級および2級アミン価）は、通常4～  
 280 (mg KOH/g)、好ましくは4～100、特に5～50である。

- (a 2 3) は、(a 1) のカルボキシル基が、例えば下記一般式で示されるア  
 ミノ含有基、または (a 2 1) のヒドロキシル基のOHの少くとも一部がアミノ  
 20 プロピル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) に変換された構造を有する。これらの  
 アミノ基の一部または全部はブロック（ケチミン—ブロックまたはアルジミン—  
 ブロック）されていてもよい。

- $$\begin{aligned}
 & -\text{Z}-\text{NH}-\text{L}^5 \left[ -\text{NH}-\text{Z}-(\text{X})_r-\text{A}^4(-\text{NHR})_v \right]_f \\
 & (-\text{Z}-)_p-\text{NR}-\text{A}^5(-\text{NHR})_v \\
 & 25 \quad -\text{Z}-\text{O}-\text{L}^6 \left[ -\text{X}-(\text{Z})_q-\text{A}^4(-\text{NHR})_v \right]_f \\
 & (-\text{Z}-\text{O}-\text{L}^6-)_{2N}-\text{A}^6(-\text{NHR})_v
 \end{aligned}$$

式中、 $\text{A}^4$  は  $(1+v)$  価のアミノカルボン酸の残基または  $\text{A}^5$ ； $\text{A}^5$  は  $(1+v)$  価のヒドロキシルアミンの残基（ヒドロキシル基が除かれた）または  $\text{A}^6$ ；  
 $\text{A}^6$  は  $(1+v)$  価のポリアミンの残基 [アミノ基 ( $-\text{NHR}$ ) が除かれた]；

Xは、 $-O-$  ( $A^4$ 、 $A^5$ がヒドロキシルアミンもしくはアミノカルボン酸の残基のとき) または  $-NR-$  ( $A^4$ 、 $A^5$ がポリアミンの残基のとき) ;  $r$  および  $q$  は0または1 ( $A^4$ がアミノカルボン酸の残基のときは  $r$  は0で  $q$  は1、 $A^4$ がポリアミンの残基のときは  $r$  は1で  $q$  は1、 $A^4$ がヒドロキシルアミンの残基のときは  $r$  は1で  $q$  は0) ;  $v$ 、 $L^5$ 、 $L^6$ 、 $R$ 、 $Z$  および  $f$  とエポキシ開環基および各残基の定義は、前記 (OH含有基の一般式における) と同じである。

NCO変性剤 (m 2 4) には、(m 2 4 1) カルボキシ反応性基とイソシアネート基とを有する多官能化合物 (P I)、(m 2 4 0) その前駆体 (ブロックド P I、ホスゲン等)、(m 2 4 2) イソシアネート反応性基を有するかイソシアネート反応性基を形成し得るカルボキシ反応性カップリング剤と P I との組合せ、およびこれらの2種以上の組合せが含まれる。

P I には、前掲の P I (脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および芳香族 P I、並びにそれらの P I の変性体) の外に、NCO末端のポリマー、例えば2個~8個またはそれ以上の活性水素原子含有基 (例えばヒドロキシル、アミノ、メルカプトおよびカルボキシル基) を有するポリマー (P T、P S、P D等)、例えば前掲の OH末端、SH末端、アミノ末端およびカルボキシ末端のポリマーを過剰の上記 P I と反応させてなる NCO末端ポリマー、および上記アミノ末端のポリマーをホスゲンと反応させてなる NCO末端ポリマーが含まれる。

ブロックド P I には、これらの P I のイソシアネート基の一部または全部をブロック化剤 [例えば米国特許第4, 524, 104号明細書に記載の、フェノール類、活性メチレン化合物、ラクタム、オキシム、ビスルファイト、3級アルコール、2級芳香族アミン、イミド、メルカプタン等] でブロッキングしたものが含まれる。

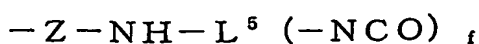
カップリング剤には、イソシアネート反応性基を有するカルボキシ反応性カップリング剤、例えばカルボキシル基以外の活性水素原子含有基 (ヒドロキシル、アミノおよび/またはメルカプト基) を少なくとも2個有する多官能化合物 [前掲のポリオール (多価アルコール、P Tポリオール等)、ポリアミン、ヒドロキシルアミンおよびポリチオール]、及び上記活性水素原子含有基を有するカルボン酸 (前掲の、アミノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびメルカプトカルボ

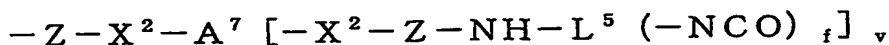
ン酸) ; 並びにイソシアネート反応性基を形成し得るカルボキシ反応性カップリング剤、例えばエポキシド [前掲のモノエポキシド (AO、GE、GS およびエポキシアルコール)、およびポリエポキシド (後述のもの)] が含まれる。

- 樹脂 (a 2 4) は、(a 1)、(a 2 1)、(a 2 2) もしくは (a 2 3) と  
 5 (ブロックド) PI との反応 (アミド、ウレタン、チオウレタンもしくはウレア結合の形成) ; (a 2 3) のホスゲン化 ; (m 2 4 2) の多官能化合物による (a 1) と (ブロックド) PI とのカップリング (エステル、アミドもしくはチオエステル結合、およびウレタン、ウレアもしくはチオウレタン結合の形成)、活性水素原子含有基を有するカルボン酸による (a 1) と (ブロックド) PI との  
 10 カップリング (エステル、アミドもしくはチオエステル結合、およびアミド結合の形成)、又は (a 1) へのエポキシドの開環付加および生成したエポキシ開環基中の OH と (ブロックド) PI との反応 (ウレタン結合の形成) により、製造することができる。ブロックド PI を用いた場合は、必要によりブロックドイソシアネート基をその解離温度以上に加熱してデブロッキングして遊離のイソシア  
 15 ネート基に変換することができる。

樹脂 (a 2 4) の NCO 変性度は特に限定されるものではないが、樹脂水性分散体から形成される塗膜とプラスチック基材との接着性、および架橋後の塗膜の耐ガソール性の観点から、イソシアネート含有量は、通常 0.2 ~ 5 %、好ましくは 0.4 ~ 4 %、とくに 0.8 ~ 2 % である。

- 20 (a 2 4) は、(a 1) のカルボキシル基が、例えば下記一般式で示されるイソシアネート含有基に変換され [(a 1 2) が L<sup>3</sup> のエポキシ開環基を有するときは、該基中の OH が -O-Z-NH-L<sup>5</sup> (-NCO)<sub>f</sub> に変換され] た構造、(a 2 1) の OH が -O-Z-NH-L<sup>5</sup> (-NCO)<sub>f</sub> に変換された構造、(a 2 2) の SH が -S-Z-NH-L<sup>5</sup> (-NCO)<sub>f</sub> に変換された構造、(a  
 25 2 3) のアミノ基 (-NHR) が -NR-Z-NH-L<sup>5</sup> (-NCO)<sub>f</sub> もしくはイソシアネート基に変換された構造を有する。これらのイソシアネート基の一部または全部はブロック (フェノールブロック、オキシムブロック、ラクタムブロック等) されていてよい。



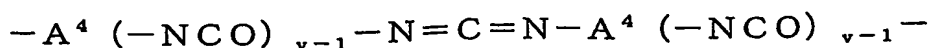
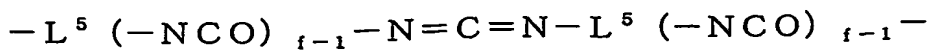


- 式中、 $A^7$ は $(1+v)$  価のポリオール、ポリアミン、ヒドロキシルアミンまたはポリチオールの残基； $A^8$ は $(1+v)$  価のアミノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸またはメルカプトカルボン酸の残基； $X^2$ は $-O-$  ( $A^7$ がポリオールの残基、 $A^8$ がヒドロキシカルボン酸の残基のとき)、 $-NR'-$  ( $A^7$ がポリアミンの残基、 $A^8$ がアミノカルボン酸の残基のとき)、 $-S-$  ( $A^7$ がポリチオールの残基、 $A^8$ がメルカプトカルボン酸の残基のとき) または一方が $-O-$ で他方が $-NR'-$  ( $A^7$ がヒドロキシルアミンの残基のとき)； $R'$ はHまたはC1～10のアルキル基； $v$ 、 $L^5$ 、 $Z$ および $f$ と各残基の定義は、前記（ヒドロキシ含有基の一般式における）と同じである。

- CD変性樹脂 (a 2 5) は、(a 2 4) のイソシアネート基とイソシアネート基 [(a 2 4) のイソシアネート基またはPIのイソシアネート基] が反応して炭酸ガスを放出し、CDを形成したものである。CD変性は、無触媒で高温で行ってもよいが、CD化触媒たとえばホスホレン化合物（1-エチル-3-メチル-ホスホリネ-1-オキシド等）のようなリン系化合物の存在下に行うのが好ましい。

- 樹脂 (a 2 5) のCD変性度は特に限定されるものではないが、樹脂水性分散体から形成される塗膜とプラスチック基材との接着性、および架橋後の塗膜の耐ガンホール性の観点から、CD含有量は、通常0.2～5%、好ましくは0.4～4%、とくに0.8～2%である。

- (a 2 5) は、(a 2 4) のイソシアネート基 $(-NCO)$ の少なくとも一部が $-N=C=N-L^5(-NCO)_f$ に変換された構造、または(a 2 4)の2分子（またはそれ以上）が $-N=C=N-$ を介して結合された構造、例えばPIで変性された(a 2 4)のイソシアネート含有基中の $-L^5(-NCO)_f$ およびホスゲンで変性された(a 2 4)のイソシアネート含有基中の $-A^4(-NCO)_v$ がそれぞれ下記一般式で示される基に変換された構造を有する。



ポリマー部分導入用の変性剤 (m 3) には、カルボキシ反応性基を 1 個のみ有する単官能ポリマー、その前駆体、カルボキシ反応性カップリング剤と該カップリング剤と反応性の基を 1 個のみ有する単官能ポリマーとの組合せ、およびこれらの 2 種以上の組合せが含まれる。

5 上記のカルボキシ反応性基にはヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよび CD 基が含まれる。上記カルボキシ反応性カップリング剤には、前記 (m 2) におけるカップリング剤と同様のものが含まれ；これと組合せて用いられる単官能ポリマーが有する反応性の基には、(m 2) におけると同様のものが含まれる。

10 (m 3) の単官能ポリマーには、前述の (m 2) 中の OH 末端ポリマー、SH 末端ポリマー、アミノ末端ポリマー、NCO 末端ポリマーおよび CD 含有ポリマーに相当する (単官能である点を除いて同様の)、単官能の、OH 末端ポリマー (m 3 1)、SH 末端ポリマー (m 3 2)、アミノ末端ポリマー (m 3 3)、NCO 末端ポリマー (m 3 4) および CD 含有ポリマー (m 3 5) が含まれる。カ  
15 ップリング剤と組合せて用いられる単官能ポリマーには、これらの外に、単官能カルボキシ末端ポリマー (m 3 0) が含まれる。

これらの単官能ポリマーには、下記のものが含まれる。それらは、開始剤として単官能化合物を用いるか、又は重合 (重縮合, 重付加) 成分の一部として (もしくは反応停止剤として) 単官能化合物を用いる以外は、(m 2) 中の各官能基  
20 含有ポリマーと同様にして製造することができる。それらの製造に用いられる、AO、各種ポリオール、ポリカルボン酸類、ラクトン、ヒドロキシカルボン酸、ラクタム、アミノカルボン酸、PA、PI、メルカプト化剤、アミノアルキル化剤等には、前記 (m 2) において挙げたと同様のものが含まれ；単官能化合物には、以下のものが含まれる：1 個の活性水素原子を有する化合物、例えば C 1 ~  
25 20 またはそれ以上の、1 価アルコール [たとえば (シクロ) アルカノール (メタノール、シクロヘキサノール等)、アラルキルアルコール (ベンジルアルコール等)、セロソルブおよびカルピノール (後述)]、1 価フェノール (フェノール、クレゾール、アルキルフェノール、スチレン化フェノール等)、2 級モノアミン (ジアルキルアミン、モルホリン等) およびモノカルボン酸 [脂肪族モノカ

ルボン酸（脂肪酸たとえば酢酸、プロピオン酸および酪酸、並びにアルコキシ脂肪酸たとえばメトキシ酢酸）、および芳香族モノカルボン酸（たとえば安息香酸）]；C 1～20またはそれ以上の、モノアミン（アルキルアミン、ベンジルアミン、アニリン等）；C 1～20またはそれ以上の、モノイソシアネート（アルキルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等）。

(m 3 1) には、P Tモノオール、例えば活性水素原子を1個有する開始剤（1価アルコール、1価フェノール、2級モノアミン、モノカルボン酸等）にA Oを付加させた構造を有するポリオキシアルキレンモノオール（A O付加物、P A Gのモノカルボン酸エステル等）；P Sモノオール、例えばP Lモノオール [モノオール（1価アルコールもしくはP Tモノオール）へのラクTONの開環付加物（またはヒドロキシカルボン酸との重縮合物）]、及び縮合P Sモノオール（ポリオールとモノカルボン酸類およびポリカルボン酸類との重縮合物、およびモノカルボン酸類とP Sポリオールとの部分エステル化物）；P Dモノオール、例えば縮合P Dモノオール [モノカルボン酸類およびポリオールとP Aとの重縮合物、およびポリ（エステル）アミドポリオールとモノカルボン酸類との部分エステル化物]；並びにP Uモノオール、例えば上記モノオールおよびポリオールとP Iとの重付加物、およびポリオールとモノイソシアネートとの重付加物]が含まれる。

(m 3 2) には、(m 3 1) に相当する[OHがSHに、又はOHおよびO（エーテル結合もしくはカルボニル基のOの少くとも一部）がSHおよびSに置き換った]ポリマー、例えば(m 3 1) のメルカプト化物が含まれる。

(m 3 3) には、P Tモノアミン、例えば(m 3 1) のC 3～10アミノアルキルエーテル [シアノエチル化物の水素化物]；P Dモノアミン、例えばポリラクタムモノアミド [モノアミンへのラクタムの開環付加物（またはアミノカルボン酸の重縮合物）]、および縮合P Dモノアミン（P Aとポリカルボン酸類とモノカルボン酸類もしくはモノアミンとの重縮合物）が含まれる。

(m 3 4) には、モノオールおよびポリオールとP Iとの重付加物、およびポリオールとモノイソシアネートとの部分重付加物が含まれる。(m 3 5) には、(m 3 4) のC D変性物が含まれる。

(m 3 0) には、P Tモノカルボン酸、例えばP Tモノオールのカルボキシメチルエーテル；P D、P Sおよび／またはP Uモノカルボン酸、例えばモノカルボン酸ヘラク톤もしくはラクタムを開環付加（またはヒドロキシカルボン酸もしくはアミノカルボン酸を重縮合）させてなるP Lモノカルボン酸およびポリラクタムモノカルボン酸、モノカルボン酸類およびポリカルボン酸類をポリオール、P AまたはP Iでカップリング（エステル化またはアミド化）させてなる縮合P Sモノカルボン酸および縮合P Dモノカルボン酸、ポリカルボン酸類およびモノオールとP Iを反応（ウレタン化およびエステル化もしくはアミド化）させてなるP Uエステルモノカルボン酸およびP Uアミドモノカルボン酸が含まれる。

- 10     ポリマー部分を有する樹脂（a）は、変性剤〔（m 1 2）もしくは（m 2）または（m 3）〕として予め製造された多官能または単官能ポリマー（P T、P S、P DおよびP Uの1種以上）を用いて、樹脂（a 1）〔（a 1 1）もしくは（a 1 2）〕と、直接もしくはカップリング剤を介して、反応させる方法；またはそれらポリマーの前駆体を（a 1）の存在下にその場で重合（開環重合、重縮合、  
15     重付加など）させてポリマー部分を形成する方法により、製造することができる。

上記ポリマーの製造およびその前駆体によるポリマー部分の形成は、通常のコ合（開環重合、重縮合、重付加など）条件下で行うことができる。

- 変性剤としてポリマーを用いて（a 1）と反応させる方法には、例えば1）溶解状態の（a 1）とポリマーおよび必要によりカップリング剤を混合して加熱する  
20     方法、2）（a 1）の溶液にポリマーおよび必要によりカップリング剤を混合して加熱する方法、および3）2軸押出機で（a 1）とポリマーおよび必要によりカップリング剤を加熱混練する方法が含まれる。加熱の温度は、ポリマーの反応性、反応の種類等により異なるが、一般に、1）では通常40～280℃好ましくは80～200℃、2）では通常40～200℃好ましくは70～150℃、  
25     3）では通常80～150℃である。2）の方法において、溶剤としてはトルエン、キシレンなどが挙げられる。圧力は反応の種類等により異なるが、重縮合以外の反応は、安全性および経済性の観点から、0～0.8MPa、とくに0～0.4MPaの常圧または加圧下で行うのが好ましい。重縮合は、通常常圧または減圧下で行われる。これらの方法のうち、副生物が少なく均一な反応が可能である

との観点から好ましいのは(2)の方法である。

樹脂(a)は、 $M_n$ が少なくとも1,500、好ましくは1,500~20,000、さらに好ましくは2,000~12,000である。1,500未満では本発明の熱架橋性樹脂分散体をプラスチック基材に塗布して形成される塗膜の

5 耐ガソール性が悪くなる。

(a)は、造膜性の観点から、少くとも $-45^{\circ}\text{C}$ 、さらに少くとも $-40^{\circ}\text{C}$ 、とくに少くとも $0^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは少くとも $10^{\circ}\text{C}$ の融点を有し、 $120^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに $110^{\circ}\text{C}$ 以下、とくに $90^{\circ}\text{C}$ 以下の融点を有するのが好ましい。(a)

10 を含有する熱架橋性樹脂水性分散体は、基材の表面に塗布された後に $40\sim 270^{\circ}\text{C}$ で乾燥され、その上に上塗り塗料を塗装した後に焼き付けられる(本焼き付け)。上記融点を有する(a)を用いることにより、上塗り塗料の塗装前までに造膜させることができる。

ポリマー部分を有する樹脂(a)は、樹脂水性分散体の基材への塗布時の造膜性、塗膜の耐ガソール性、耐水性および基材との接着性の観点から、ポリマー  
15 部分を1%~80%、さらに5%~60%、とくに10%~50%含有するのが好ましい。

#### [ビニル樹脂(b)]

樹脂(a)に加えて必要により使用されるビニル樹脂(b)は、エチレン性不飽和モノマーの1種または2種以上を重合(単独重合または共重合)したものである。エチレン性不飽和モノマーには、下記(b1)~(b6)が含まれる。

(b1) 不飽和HC:

(b11) 脂肪族HC( $C_2\sim 18$ またはそれ以上): アルケン、例えばエチレン、プロピレン、(イソ)ブテン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オク  
25 テン、ドデセン、オクタデセンおよびその他の $\alpha$ -オレフィン; ジエン、例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエンおよび1,7-オクタジエン); (b12) 脂環式HC( $C_4\sim 18$ またはそれ以上): (ジ)シクロアルケン、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセンおよびエチリデンビスシクロ



ヘプテン；並びに (b 1 3) 芳香族HC (C 8 ~ 2 0 またはそれ以上) : スチレン、その同族体、例えば  $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、ビニルトルエン、クロチルベンゼン、  
5 ポリビニル芳香族HC (ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼンなど)、およびビニルナフタレン。

(b 2) アルキル (メタ) アクリレート: C 1 ~ 5 0 のアルキル基を有するもの、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシルおよびエイコシル (メタ) アクリレート。

10 (b 3) カルボキシル基含有ビニルモノマー:

(b 3 1) 不飽和モノカルボン酸および (b 3 2) 不飽和ジカルボン酸、およびそれらの無水物、例えば前記 (m 1 1) で挙げたもの [(メタ) アクリル、(イソ) クロトン、ケイ皮、(無水) マレイン、フマルおよび(無水) イタコン酸等] ; (b 3 3) ジカルボン酸モノエステル: 上記ジカルボン酸のモノアルキル (炭素数 1 ~ 8 またはそれ以上) エステル、例えばマレイン、フマル、イタコンおよびシトラコン酸のモノアルキルエステル; 並びに

(b 3 4) 上記 (b 3 1)、(b 3 2) および (b 3 3) の塩、例えばアルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど) 塩、アルカリ土類金属 (カルシウム、マグネシウムなど) 塩、アンモニウム塩、アミン (C 2 ~ 2 4) 塩および4級アンモニウム (C 4 ~ 2 4) 塩など。  
20

(b 4) カルボニル、エーテルおよび/またはイオウ含有不飽和モノマー:

(b 4 1) 不飽和エステル: (b 4 1 1) カルボン酸 (例えば前掲の脂肪族および芳香族のモノーおよびポリカルボン酸) の不飽和エステル [ビニル、イソプロペニル、(メタ) アリルおよびビニルフェニルエステル]: 脂肪族エステル (C 4 ~ 1 5)、例えばビニルエステル (たとえばアセテート、プロピオネート、ブチレート、メトキシアセテートおよびベンゾエート)、イソプロペニルエステル (たとえばアセテート) および (メタ) アリルエステル (たとえばジアリルアジペート); 及び芳香族不飽和エステル (C 9 ~ 2 0)、例えばジアリルフタレート、メチル-4-ビニルベンゾエートおよびアセトキシスチレン; 並びに (b 4  
25

- 1 2) 不飽和カルボン酸エステル [上記 (b 2) 以外の] : (b 4 1 2 1) 直鎖、  
分岐もしくは脂環式 C 1 ~ 2 2 (シクロ) アルキル基を有する、(メタ) アクリ  
ル酸以外の不飽和モノカルボン酸 [上記 (b 3 1) ] の (シクロ) アルキルエス  
テル、シクロアルキル (メタ) アクリレートおよび不飽和ジカルボン酸 [上記 (
- 5 b 3 2) ] のジ (シクロ) アルキルエステル、例えばアルキル (イソ) クロトネ  
ート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、およびジアルキルフマレートおよ  
びマレエート ; 及び (b 4 1 2 2) (ポリ) オキシアルキレン (C 2 ~ 4) 基 (
- 重合度 1 ~ 3 0) を有する不飽和カルボン酸 [上記 (b 3 1) および (b 3 2)
- 10 ] のエステル、例えば前記 2 価アルコール [C 2 ~ 1 2 アルキレングリコール等  
] のモノーおよびジ (メタ) アクリレート [たとえばヒドロキシエチル (メタ)  
アクリレート]、前記 P T ジオール [PAG (Mn 1 0 6 ~ 1, 0 0 0) たとい  
えば PEG (Mn 3 0 0) および PPG (Mn 5 0 0)、および芳香環含有ポリオ  
キシアルキレンジオールたとえばビスフェノール A の EO および / または PO 付  
加物] のモノーおよびジ (メタ) アクリレート、前記 P T モノオール [1 価アル  
15 コール、1 価フェノール等の活性水素原子を 1 個有する開始剤に AO を付加させ  
た構造を有するポリオキシアルキレンモノオール、たとえばポリオキシアルキレ  
ンアルキル (C 1 ~ 1 8) エーテル : メチルアルコール EO (1 0 モル) 付加物、  
ラウリルアルコール EO (3 0 モル) 付加物など] の (メタ) アクリレート ; お  
よびこれらに相当する (イソ) クロトネート、フマレートおよびマレエート ;
- 20 (b 4 2) 不飽和エーテル : (b 4 2 1) 脂肪族アルケニルおよびアルカジエニ  
ルエーテル (C 3 ~ 2 0) : ビニルエーテル (以下 VE と略記)、例えばアルキ  
ル (C 1 ~ 1 0) VE (たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチルおよび 2 -  
エチルヘキシル VE) ; (ポリ) オキシアルキレン (C 2 ~ 4) 基 (重合度 1 ~  
3 0) を有するアルケニルエーテル (VE など)、例えば (ポリ) アルコキシ (
- 25 C 1 ~ 6) アルキル (C 1 ~ 4) VE (たとえば 2 - メトキシエチル VE、2 -  
ブトキシエチル VE、2 - ブトキシ - 2' - ビニロキシジエチルエーテルおよび  
2 - エチルメルカプトエチル VE) ; メトキシプタジエン ; 及び (メタ) アリル  
エーテル、例えばポリ (2 ~ 4) (メタ) アリロキシアルカン (C 2 ~ 6) [た  
とえばジ - 、トリ - およびテトラ (メタ) アリロキシエタン、テトラ (メタ) ア

リロキシプロパンおよびテトラ（メタ）アリロキシブタン]；（b 4 2 2）芳香族不飽和エーテル（C 8～2 0）、例えばフェニルVEおよびフェノキシスチレン；並びに（b 4 2 3）複素環式不飽和エーテル、例えば3，4-ジヒドロ-1，2-ピラン；

- 5 （b 4 3）ビニルケトン：脂肪族ビニルケトン（C 4～2 5）および芳香族ビニルケトン（C 9～2 1）例えばメチルビニル、エチルビニル、ジビニルおよびフェニルビニルケトン；

- 10 （b 4 4）サルファイド結合含有モノマー（C 4～2 0）：（b 4 2）に相当するサルファイド、例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイドおよびビニルエチルサルファイド；

- 15 （b 4 5）スルホン基含有モノマー（C 4～2 5）：（b 4 5 1）不飽和スルホンおよびスルホキサイド、例えばビニルエチルスルホン、ジビニルスルホンおよびジビニルスルホキサイド；並びに（b 4 5 2）不飽和スルホン酸、例えばアルケンスルホン酸[たとえばビニルスルホン酸および（メタ）アリルスルホン酸]、  
20 不飽和芳香族スルホン酸（たとえばスチレンスルホン酸および $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸）、スルホカルボン酸（たとえば $\alpha$ -スルホアルカン酸およびスルホコハク酸）のアルケニルおよびアルキル（C 1～1 8）アルケニルエステル[たとえばメチルビニル、プロピル（メタ）アリルおよびステアリル（メタ）アリルスルホサクシネート、および（メタ）アリルスルホラウレート]、スルホ（ヒ  
25 ドロキシ）アルキル（メタ）アクリレートおよび相当する（メタ）アクリルアミド[たとえばスルホエチルおよびスルホプロピル（メタ）アクリレート、3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および3-（メタ）アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸。

- 25 （b 5）リン含有不飽和モノマー（C 5～3 0）：

（b 5 1）リン酸基含有不飽和モノマー、例えば（メタ）アクリロイロキシアルキル（C 1～2 4）モノ-およびジホスフェート、たとえば2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェートおよびフェニル-2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート；（b 5 2）ホスホン酸基含有不飽和モノマー、例えば（メ

タ) アクリロイロキシアルカン (C 1 ~ 2 4) ホスホン酸、たとえば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸; 並びに (b 5) 上記 (b 5 1) および (b 5 2) の塩 [前記 (b 3 4) におけると同様の塩]。

(b 6) 窒素含有モノマー;

- 5 (b 6 1) アミド基含有モノマー; (メタ) アクリルアミドモノマー (C 3 ~ 2 0)、たとえば (メタ) アクリルアミド [但し、後述の (b 7) を除く]; N-アルキル (C 1 ~ 6) (メタ) アクリルアミド、たとえばN-メチル (メタ) アクリルアミド、N-ブチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N'-メチレン-ビス (メタ) アクリルアミド; N, N'-ジアルキル (C 1 ~ 6) もしくはジラルキル (C 7 ~ 1 5) (メタ) アクリルアミド、たとえば N, N'-ジメチルアクリルアミド、N, N'-ジベンジルアクリルアミド; 上記 (メタ) アクリルアミドモノマーを除くアミド基含有ビニルモノマー (C 4 ~ 2 0)、たとえばメタアクリルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、桂皮酸アミド、環状アミド (N-ビニルピロリドンなど)、4級アンモニウム基
- 10 含有ビニルモノマー [たとえばジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミドなどの3級アミノ基含有ビニルモノマーの4級化物 (メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネートなどの4級化剤を用いて4級化したもの)] ;

(b 6 2) (メタ) アクリレートモノマー (C 5 ~ 2 0) ;

- 20 1級、2級アミノ基含有 (メタ) アクリレート、たとえばアミノアルキル (C 1 ~ 6) (メタ) アクリレート [たとえばアミノエチル (メタ) アクリレート]、アルキル (C 1 ~ 6) アミノアルキル (C 1 ~ 6) (メタ) アクリレート [たとえばt-ブチルアミノエチルメタアクリレートなど] ; 3級アミノ基含有 (メタ) アクリレート、たとえばジアルキル (C 1 ~ 4) アミノアルキル (C 1 ~ 4)
- 25 (メタ) アクリレート [たとえばジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジ-t-ブチルアミノエチルメタアクリレート、モルホリノエチル (メタ) アクリレート] ; 4級アンモニウム基含有 (メタ) アクリレート、たとえばジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどの3級アミノ基含有 (メタ)

）アクリレートの4級化物（前掲の4級化剤を用いて4級化したもの）、メチル- $\alpha$ -アセトアミノアクリレート；

（b 6 3）複素環含有モノマー；

5 ピリジン化合物（C 7～1 4）、たとえば4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン；イミダゾール化合物（C 5～1 2）、たとえばN-ビニルイミダゾール）；ピロール化合物（C 6～1 3）、たとえばN-ビニルピロール；

（b 6 4）ニトリル基含有モノマー（C 3～1 5）；

たとえば（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアルキル（炭素数1～4）アクリレート；

10 （b 6 5）その他の窒素含有モノマー；

ニトロ基含有モノマー（C 8～1 6）、たとえばニトロスチレン。

（b 7）水酸基含有モノマー；

（b 7 1）スチレン系モノマー（C 8～1 5）、たとえばヒドロキシスチレン；

15 （b 7 2）（メタ）アクリルアミド系モノマー（C 4～1 0）、たとえばN-メチロール（メタ）アクリルアミド；

（b 7 3）不飽和カルボン酸エステル（C 5～1 2）、たとえばヒドロキシアルキル（C 1～6）（メタ）アクリレート〔たとえばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート〕；ポリ（n=2～3 0）オキシアルキレン（C 2～4）鎖を有する水酸基含有モノマー〔たとえばポリ  
20 オキシアルキレンモノ（メタ）アクリレート〔たとえばポリ（n=1 0）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレート〕〕；ポリ（n=2～3 0）オキシアルキレン（C 2～4）不飽和カルボン酸（ジ）エステル〔たとえばポリ（n=1 0）オキシエチレンマレイン酸（ジ）エステル〕〕；ポリ（n=2～3 0）オキシアルキレン（C 2～4）（メタ）アリルエーテル、たとえばポリ（n=1 0）オキシ  
25 エチレン（メタ）アリルエーテル；

（b 7 4）アルコール（C 3～8）、たとえば（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール；

（b 7 5）水酸基含有エーテル（C 5～2 0）、たとえばヒドロキシアルキル（

C 1～6) アルケニル (C 3～6) エーテル、たとえば2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、多価アルコール (前記のもの) のアリルエーテル (たとえば蔗糖アリルエーテル)。

ビニル樹脂 (b) のうち、(a) との相溶性または塗膜の耐ガソール性の観点から好ましいのは、(b 1)、(b 2) および (b 3) からなる群から選ばれる1種または2種以上のモノマーの (共) 重合体、とくに (b 2) および (b 3) の共重合体である。(b) を構成する全モノマーの重量に基づいて、(b 3) を0.5～30%、とくに2～20%の量、(b 2) を少なくとも70%、とくに80～98%の量、用いるのが好ましい。最も好ましいのは長鎖アルキル (C 6～24) (メタ) アクリレート [とくにドデシルメタクリレート (以下DMと略記)] /短鎖アルキル (C 1～5) (メタ) アクリレート [とくにブチルアクリレート (以下BAと略記)] /不飽和モノカルボン酸 [とくにアクリル酸 (以下AAと略記)] の共重合体である。短鎖アルキル (メタ) アクリレートを5～40%、とくに8～30%の量、用いるのが好ましい。

樹脂 (b) は、少なくとも700 (さらに少なくとも3,000、とくに少なくとも4,000) の $M_n$ を有し、また少なくとも-65℃ (さらに少なくとも-63℃、とくに少なくとも-60℃) の $T_g$ を有するのが、塗膜の耐ガソール性の点から好ましい。(a) との混合物の熔融粘度、基材に塗布したときの造膜性能および上塗り塗料の塗膜との接着性の点から、(b) は、40,000以下、好ましくは30,000以下、更に好ましくは25,000以下、とくに15,000以下、最も好ましくは12,000以下の $M_n$ を有し; 40℃以下、更に30℃以下、とくに20℃の $T_g$ を有するのが好ましい。

樹脂 (b) は、上記モノマーを、公知の重合方法、たとえば溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合および塊状重合と溶液重合の組合せ等により重合させることにより、製造することができる。これらのうち、一定圧力下での沸点重合により温度が安定化し均一な重合体を得られること、および (a) との混合後に水性分散体化できるとの観点から好ましいのは溶液重合である。

溶液重合に用いる溶剤には、非水溶性溶剤、たとえば脂肪族HC (たとえばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン)、芳香族HC (たとえばベンゼン、トルエン

ン、キシレン)、エステル(たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチル-3-エトキシプロピオネート)、ケトン(たとえばメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン)、ハロゲン含有HC(たとえば1, 1, 1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロロエチレン);水溶性溶剤、たとえば  
5 水、アルコール(たとえばメタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール)、グリコール(たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル)、アミド(たとえばN-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド)が含まれる。水性分散  
10 体にも使用可能でありかつ留去も容易であるとの観点から好ましいのはトルエン、キシレンである。

重合は、通常重合開始剤および必要により連鎖移動剤の存在下に行われる。重合開始剤は、特に限定されず、アゾ系開始剤(たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなど);過酸化物系開始剤[分子内に1個の  
15 パーオキシド結合を有する単官能性重合開始剤、たとえばジクミルパーオキシド(以下CPOと略記)、ベンゾイル、ジ-tert-ブチルおよびラウロイルパーオキシド;分子内に2個以上のパーオキシド結合を有する多官能性重合開始剤、たとえば2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよびジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート;および分子  
20 内に1個以上のパーオキシド結合と1個以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤、たとえばジアリルパーオキシジカーボネートおよびtert-ブチルパーオキシアリルカーボネート];レドックス系開始剤[上記過酸化物と、還元剤、たとえば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンとの併用]が含まれる。これらの  
25 うち、ビニル樹脂(b)との相溶性の観点から好ましいのはアゾ系開始剤および分子内に1個のパーオキシド基を有する単官能性過酸化物系開始剤、とくにCPOである。

連鎖移動剤には、チオール(C3~24、例えばn-ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ヘキサデカンチオール)、アルコール(C3~2

4、例えばイソプロピルアルコール、デカノール、ヘキサデカノール）が含まれる。これらのうち好ましいのはn-ドデシルメルカプタンである。

重合は、通常の方法および条件下で行うことができる。例えばモノマーを溶剤および必要により連鎖移動剤に混合溶解し、加熱（たとえば20～220℃に）

- 5 した後、重合開始剤またはその（上記と同じ又は異なる）溶剤中の溶液を徐々に（たとえば0.5～6時間かけて）添加または滴下し、加熱を続けて（たとえば70～220℃に0.5～48時間）反応させる。

#### 〔樹脂成分〕

- 10 本発明の熱架橋性樹脂水性分散体において、分散相に含まれる、粒子（I）を構成する樹脂成分は、樹脂（a）またはそれと樹脂（b）との混合物からなる実質的に均一な樹脂（組成物）からなる。

- 樹脂成分中の（a）の含有量は、広範囲（たとえば10～100%）に変えることができるが、熱架橋性樹脂水性分散体を基材に塗布して形成される塗膜の耐  
15 ガソール性および基材との接着性の観点から、樹脂成分は（a）を好ましくは少なくとも50%（さらに少なくとも60%、とくに少なくとも65%）、更に好ましくは少なくとも70%（とくに少なくとも75%）、最も好ましくは少なくとも80%含有する。また、造膜性の観点から、樹脂成分は（b）を好ましくは少なくとも1%、さらに好ましくは少なくとも3%、とくに少なくとも5%、最も好ましくは少  
20 とも10%含有する。

- 樹脂成分には本発明の効果を阻害しない範囲で他の成分を含有させてもよく、樹脂成分の重量に基づく他の成分の割合は、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。該他の成分  
25 としては、本発明の熱架橋性樹脂分散体が適用される後述の基材のうちのプラスチック基材、例えばポリオレフィン樹脂が挙げられる。

樹脂成分は、通常-45～120℃、好ましくは-40～100℃、とくに-35～80℃の融点または熱軟化点を有する。融点または熱軟化点は、示差走査熱量測定法（DSC法）により測定される。（a）と（b）の混合物からなる場合、好ましいのは、コア/シェル構造のような不均一構造を有しない、実質的に



- 均一な構造の樹脂組成物〔倍率5, 000倍の電子顕微鏡で不均一構造が観察されない。〕である。それらは、コア／シェル構造の場合のような明確な複数の融点または熱軟化点〔(a)の融点または熱軟化点と(b)の融点または熱軟化点〕を示さず、単一の融点または熱軟化点を示すか、又は複数の融点または熱軟化点があるときも、(a)単独の融点または熱軟化点よりも実質的に(例えば10%以上あるいは10℃以上)低減されたものとなる。

### 〔架橋剤(c)〕

架橋剤(c)は、樹脂(a)と反応性の少なくとも2個の基を有する。

- 10 水性分散体の経時安定性および塗膜の耐ガソール性の観点から、(c)は少なくとも60℃、さらに少なくとも70℃、とくに少なくとも80℃の温度で(a)と反応し得るのが好ましい。上記温度で(a)と反応性の(c)を用いることにより、(a)と(c)とを60～180℃、さらに70～150℃、とくに80～120℃の温度で反応させることができる。
- 15 このような(a)と反応性の基には、ヒドロキシル、アミノ、エポキシおよびCD基、並びにこれらの基の2種以上の組合せが含まれる。上記反応温度、反応速度および副生物が生成しないとの観点から好ましいのは、エポキシ基、CD基およびこれらの組合せである。

- (c)には、以下の(c1)、(c2)、(c3)、およびこれらの2種以上の併用が含まれ；(a)の官能基に応じて、適宜採択される。これらのうち好ましいのは(c1)および(c2)である。

(c1) ポリエポキシド：

- (c11) 脂肪族ポリエポキシド：脂肪族ポリオール〔前記(m21)で挙げた、2価～8価またはそれ以上の多価アルコールおよびPTポリオール〕のポリGE  
25 : ジGE〔例えばEG、PG、1,4-BD、HD、MPD、DEG、NPG、PEG(Mn150～200,000)およびPPG(Mn134～200,000)のジGE〕、トリGE〔たとえばGRおよびTMPのトリGE〕、および4価またはそれ以上のGE〔たとえばPEテトラGEおよびSOヘキサGE〕；  
脂肪族ポリカルボン酸(前記PS製造用に挙げた2価～3価またはそれ以上の脂

肪族ポリカルボン酸) のポリGS [たとえばシュウ酸およびアジピン酸ジGS、  
およびトリカルバリルトリGS]、およびグリシジル(メタ)アクリレート重合  
体およびグリシジル(メタ)アクリレートと他のモノマー[前記(b1)、(b  
2)、(b4)等、好ましくは(b2)]との共重合体(Mnは好ましくは30  
5 0~10,000、とくに500~5,000;共重合比は好ましくは2/98  
~80/20、とくに5/95~50/50);エポキシ化動植物油(たとえば  
エポキシ化大豆油);

(c12)脂環式ポリエポキシド:C8~20のもの、例えばビニルシクロヘキ  
センジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス  
10 (2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、EGビスエポキシジシクロペン  
チルエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'  
'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、ビス(3,4-  
エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、および下記(c14  
)の核水添化物;

15 (c13)複素環含有ポリエポキシド:C5~20、例えばトリスグリシジルメ  
ラミン;

(c14)芳香環含有ポリエポキシド:多価フェノール(前記AO付加の開始剤  
に挙げた、2価~3価またはそれ以上多価フェノール)もしくはそのAO付加物  
のポリGE:2価フェノールのジGE(ビスフェノールF、A、B、ADおよび  
20 SのジGE、カテコールジGE、レゾルシノールジGE、ハイドロキノンジGE、  
1,5-ジヒドロキシナフタリンジGE、ジヒドロキシビフェニルジGE、ビス  
フェノールA2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応により得られるジGE等  
) ; 3価フェノールのトリGE(ピロガロールトリGE等);および4価以上の  
ポリフェノールのポリGE(フェノールもしくはクレゾールノボラック樹脂のG  
25 E、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒドもしくはホルムアルデ  
ヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリGE、およびレゾルシン  
とアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリGE等)などが挙  
げられる。

これらのうち、(a)との相溶性の観点から好ましいのは、脂肪族系ポリエポ

キシドおよび芳香環含有系ポリエポキシド、とくにTMPトリGE、グリシジル  
(メタ) アクリレートの重合体 [グリシジル (メタ) アクリレート 10~100  
%と他のモノマー [前記の (b 2)、とくにドデシルメタアクリレート] 0~9  
0%の (共) 重合体;  $M_n$  500~5,000] およびビスフェノールAジGE  
5 である。

(a) との反応性や熱架橋性樹脂水性分散体をプラスチック基材に塗布して形  
成される塗膜の耐ガソール性の観点から、(c 1) は 50~500、とくに 6  
0~200のエポキシ当量を有するものが好ましい。

(c 2) ポリCD:

- 10 PIのCD変性体、例えば前記OH末端PUの製造で挙げた、脂肪族、脂環式  
芳香脂肪族および芳香族PI (好ましくはDI) を、前記 (a 25) で述べたよ  
うにしてCD変性してなるポリCD]。

(c 2) は、通常 0.5~80%、好ましくは 5~60%、とくに 10~40  
%の、CD含有量を有する。

- 15 (a) との相溶性の観点から好ましいのは、脂肪族PI (とくにテトラメチレ  
ンDIおよびHDI) のCD変性体である。

(c 3) その他の架橋剤:

(c 31) ヒドロキシルアミン、例えば前記 (m 21) で挙げたもの;

(c 32) ポリオール、例えば前記 (m 21) で挙げたもの; および

- 20 (c 33) PA、例えば前記 (m 23) で挙げたもの。

(c 3) の官能基数 (平均) は通常 2~100、好ましくは 3~20である。

- (c 3) の当量 [官能基 (OH、 $NH_2$ およびNH) 当りの $M_n$ ] は通常 30  
~10,000、好ましくは 100~5,000である。[(c 32) のOH価  
は通常 5~1,810、好ましくは 20~1,810である。(c 33) の1、  
25 2級アミン価は通常 5~1,870、好ましくは 20~1,870である。]

#### [水性媒体]

本発明の熱架橋性樹脂分散体において、連続相を構成する水性媒体には、水お  
よび水と有機溶剤との混合物が含まれる。水性媒体中の有機溶剤の濃度は、通常

0～50%、好ましくは0～30%、とくに0～10%である。

水性媒体中に存在する有機溶剤には、親水性有機溶剤、例えばアルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミドおよびその他の溶剤、およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。親水性有機溶剤には、室温（25℃、以下同様）で、水と混和し得るもの、少くとも水性媒体中の有機溶剤の濃度において水に溶解し得るもの、およびこれらと反応しないものを用いるのが好ましい。これらの具体例には、以下のものが含まれる。

1) エーテル系溶剤（C3～18またはそれ以上）：グリコール〔前記（ジ）アルキレングリコール、たとえばEG、DEG、PGおよびDPG〕のモノーおよびジアルキルエーテル、たとえばセロソルブ、たとえばメチル、エチル、（イソ）プロピル、*n*-、*sec*-、*i*-および*t*-ブチルおよびヘキシルセロソルブ、およびカルピトール、たとえばメチル、（ジ）エチルおよび（ジ）ブチルカルピトール；ジアルキルエーテル、例えば（イソ）プロピル、（イソ）ブチルおよびメチル（イソ）ブチルエーテル；ならびに環状エーテル、たとえばTHFおよびジオキサン；

2) ケトン系溶剤（C3～17またはそれ以上）：ジアルキルケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトンおよびメチルイソブチルケトン；ならびに環状ケトン、例えばシクロヘキサノン；

3) アルコール系溶剤（C1～18またはそれ以上）：脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、および*n*-および*i*-プロパノール、ならびに脂環式アルコール、例えばシクロヘキサノール；

4) エステル系溶剤（C3～18またはそれ以上）：脂肪族カルボン酸アルキルエステル、例えばエチル、プロピルおよびブチルアセテート、およびメチルおよびエチルプロピオネート；ならびに上記（ジ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル（セロソルブ等）の脂肪族カルボン酸エステル、例えばメチル、エチルおよびブチルセロソルブアセテート；

5) アミド系溶剤（C1～18またはそれ以上）、例えばジメチルおよびジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラメチレン尿素、メチルピロリドンおよびヘキサメチルホスホラミド；並びに

6) その他の有機溶剤：例えばスルホキシド系溶剤（C 2～1 8またはそれ以上）、たとえばジメチルスルホキシド。

これらのうち、水性分散体の経時安定性および塗膜の耐ガソール性の観点から好ましいのは、アルコール、エステル、アミド、およびとくにセロソルブおよびケトンから選ばれる1種または2種以上の有機溶剤である。

#### [粒子 (I) および (I I)]

本発明の熱架橋性樹脂分散体において、分散相は、樹脂成分の粒子 (I) と粒子 (I) とは別に分散された架橋剤の粒子 (I I) からなる。

10 粒子 (I) および (I I) は、好ましくは99/1～50/50、さらに好ましくは97/3～60/40、とくに95/5～70/30、最も好ましくは93/7～80/20の比で、含有される。

本発明の熱架橋性樹脂分散体は、粒子 (I) および粒子 (I I) を合計で、好ましくは5～60%、さらに好ましくは10～50%、とくに20～40%の濃度で含有する。

粒子 (I) は、好ましくは0.01～100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.05～50  $\mu\text{m}$ 、とくに0.1～30  $\mu\text{m}$ の粒子径（数平均粒子径：HORIBA（株）製粒度分布測定器LA-920により測定される）を有する。また、粒子 (I I) は、好ましくは0.01～100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.05～50  $\mu\text{m}$ 、とくに0.1～30  $\mu\text{m}$ の粒子径（数平均粒子径）を有する。

このような別個に分散された粒子 (I) と粒子 (I I) とからなる分散相を有する水性分散体は、樹脂成分 [(a) または (a) および (b)] の水性分散体 (A) と架橋剤 (c) の水性分散体 (B) とを必須成分として構成される。

#### 25 [水性分散体 (A)]

分散体 (A) は、樹脂成分 [(a) または (a) および (b)] および必要により有機溶剤からなる混合物を水性媒体中に分散させることにより形成される。

(b) を併用する場合に、(a) と (b) は水性分散体形成の前に予め混合されることが必要である。

混合の方法は、実質的に均一な樹脂組成物が得られる限り、とくに限定されず、熔融混合でも溶液混合でもよい。例えば、(a)と(b)を押出機で熔融混合する方法、(a)および(b)の一方または双方を溶剤中の溶液の形で混合する方法等が挙げられる。

- 5 混合の際に用いる溶剤には、下記のHC系溶剤および前記親水性有機溶剤が含まれる。溶剤は、分散体(A)形成の際に用いる溶剤や樹脂分散体の連続相(水性媒体)を構成する溶剤と同じであっても、別の溶剤であってもよい。

HC系溶剤(C<sub>6</sub>~24またはそれ以上)：

- 芳香族HC、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリエチルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、アミルトルエン、ジフェニルエタンおよびテトラリン；脂肪族HC、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびデカン；ならびに脂環式HC、例えばシクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサンおよびデカリン。
- 10

これらのうち、好ましいのは芳香族HC、とくにトルエン、キシレンである。

- 15 溶剤は、溶液中の(a)または(b)の濃度が好ましくは50~100%、さらに好ましくは70~100%、とくに90~99%となる量用いられる。

混合は、室温で行っても、加熱下(たとえば30~130℃またはそれ以上、好ましくは80~130℃)で行ってもよい。

- 20 混合の際に用いた溶剤は、樹脂混合物または形成された水性分散体中にそのまま残存していても、混合後または水性分散体形成後に留去されてもよい。好ましいのは水性分散体形成後に留去する方法である。

- 樹脂成分[(a)または(a)および(b)]の水性媒体中への分散は、通常の方法で行うことができる。例えば樹脂成分の溶剤中の溶液を水と攪拌下に混合して水中に分散させ、必要により加熱減圧下に溶剤を留去する方法、および樹脂成分を融点以上に加熱熔融して無溶剤で水と攪拌下に混合して水中に分散させる方法が挙げられる。
- 25

分散の際に用いる溶剤には、上記のHCおよび親水性有機溶剤が含まれる。溶剤は、水性媒体中の溶剤と同じであっても、異なってもよい。水性分散体の経時安定性および塗膜の耐ガソール性の観点から好ましいのは、アルコール、

エステル、アミド、およびとくにセロソルブおよびケトンから選ばれる1種または2種以上の有機溶剤である。溶剤は、溶液中の樹脂成分の濃度が好ましくは40～99%、さらに好ましくは50～95%、とくに60～90%となる量用いられる。

- 5 樹脂成分の溶液と水との混合分散は、例えば該溶液を水に加え攪拌装置（ディスペンサー等）で攪拌することにより行うことができる。溶剤の留去は、例えば、40～100℃またはそれ以上、好ましくは60～95℃の温度で、50～1013 hPa、好ましくは30～800 hPaの減圧下に行うことができる。

- 10 無溶剤での樹脂成分の加熱溶融は、樹脂成分の融点～190℃またはそれ以上の温度で行うことができる。

樹脂成分の水性媒体中への分散は、分散助剤を用いることによって、樹脂成分の少くとも一部として自己乳化性を有するものを用いることによって、または両者の組合わせによって、行うことができる。

- 15 分散助剤には、界面活性剤等の乳化剤、水溶性ポリマー等の分散剤、およびこれらの2種以上の併用が含まれる。

界面活性剤には、下記の及び米国特許第3,929,678および4,331,447号明細書に記載の、非イオン性、カチオン性、アニオン性および両性の界面活性剤が含まれる。

1) 非イオン性界面活性剤：

- 20 AO付加型ノニオニックス、例えば疎水性基（C8～24またはそれ以上）を有する活性水素原子含有化合物〔飽和および不飽和の、高級アルコール（C8～18）、高級脂肪族アミン（C8～24）および高級脂肪酸（C8～24）等：たとえばアルキルもしくはアルケニル（ドデシル、ステアシル、オレイル等）アルコールおよびアミン、及びアルカンもしくはアルケン酸（ラウリン、ステアリン
- 25 およびオレイン酸等）〕の（ポリ）オキシアルキレン誘導体〔AO（C2～4、例えばEO、PO、BOおよびこれらの2種以上の併用、とくにEO）（1～500モルまたはそれ以上）付加物（分子量174～Mn30,000）、およびPAG（例えばPEG；分子量150～Mn6,000）の高級脂肪酸モノーおよびジエステル〕；多価アルコール〔前記（m21）記載のもの、例えばGR、

PEおよびソルピタン] の高級脂肪酸 (上記) エステルの (ポリ) オキシアルキレン誘導体 (同上; 分子量 320~Mn 30,000; 例えばツイーン型ノニオニックス); 高級脂肪酸 (上記) の (アルカノール) アミドの (ポリ) オキシアルキレン誘導体 (同上; 分子量 330~Mn 30,000); 多価アルコール (上記) アルキル (C 3~60) エーテルの (ポリ) オキシアルキレン誘導体 (同上; 分子量 180~Mn 30,000); およびポリオキシプロピレンポリオール [多価アルコール (上記) およびポリアミン (前記 PA) のポリオキシプロピレン誘導体 (例えば PPG およびエチレンジアミン PO 付加物; Mn 500~5,000)] のポリオキシエチレン誘導体 (Mn 1,000~30,000) [プルロニック型およびテトロニック型ノニオニックス];

多価アルコール (C 3~60) 型ノニオニックス、例えば多価アルコール (上記) の脂肪酸 (上記) エステル、多価アルコール (上記) アルキル (C 3~60) エーテル、および脂肪酸 (上記) アルカノールアミド; 並びに

アミンオキシド型ノニオニックス、例えば (ヒドロキシ) アルキル (C 10~18: ドデシル, ステアシル, オレイル, 2-ヒドロキシドデシル等) ジ (ヒドロキシ) アルキル (C 1~3: メチル, エチル, 2-ヒドロキシエチル等) アミンオキシド。

## 2) カチオン性界面活性剤:

第4級アンモニウム塩型カチオニックス、例えばテトラアルキルアンモニウム塩 (C 11~100)、例えばアルキル (C 8~18: ラウリル, ステアシル等) トリメチルアンモニウム塩およびジアルキル (C 8~18: デシル, オクチル等) ジメチルアンモニウム塩; トリアルキルベンジルアンモニウム塩 (C 17~80)、例えばラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩; アルキル (C 8~60) ピリジニウム塩、例えばセチルピリジニウム塩; (ポリ) オキシアルキレン (C 2~4、重合度 1~100 またはそれ以上) トリアルキルアンモニウム塩 (C 12~100)、例えばポリオキシエチレンラウリルジメチルアンモニウム塩; およびアシル (C 8~18) アミノアルキル (C 2~4) もしくはアシル (C 8~18) オキシアルキル (C 2~4) トリ [(ヒドロキシ) アルキル (C 1~4)] アンモニウム塩、例えばステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウム塩



(サパミン型 4 級アンモニウム塩) [これらの塩には、例えばハライド (クロライド、ブロマイド等)、アルキルサルフェート (メトサルフェート等) および有機酸 (下記) の塩が含まれる] ; ならびに

アミン塩型カチオニックス : 1 ~ 3 級アミン [例えば高級脂肪族アミン (C 1 2 ~ 6 0 : ラウリル、ステアリルおよびセチルアミン、硬化牛脂アミン、ロジンアミン等)、脂肪族アミン (上記) のポリオキシアルキレン誘導体 (上記 ; EO 付加物など)、およびアシルアミノアルキルもしくはアシルオキシアルキル (上記) ジ (ヒドロキシ) アルキル (上記) アミン (ステアロイロキシエチルジヒドロキシエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン等) ] の、無機酸 (塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸など) 塩および有機酸 (C 2 ~ 2 2 : 酢酸、プロピオン、ラウリン、オレイン、コハク、アジピンおよびアゼライン酸、安息香酸など) 塩。

### 3) アニオン性界面活性剤 :

カルボン酸 (塩)、例えば高級脂肪酸 (上記)、エーテルカルボン酸 [高級アルコール (上記) またはその AO 付加物たとえば EO (1 ~ 1 0 モル) 付加物のカルボキシメチル化物]、およびそれらの塩 ; 硫酸エステル塩、例えば上記の高級アルコールまたはその AO 付加物の硫酸エステル塩 (アルキルおよびアルキルエーテルサルフェート、硫酸化油 (天然の不飽和油脂または不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和した塩)、硫酸化脂肪酸エステル (不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和した塩) および硫酸化オレフィン (C 1 2 ~ 1 8 のオレフィンを硫酸化して中和した塩) ; スルホン酸塩、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジアルキルエステル型、 $\alpha$ -オレフィン (C 1 2 ~ 1 8) スルホン酸塩および N-アシル-N-メチルタウリン (イグポン T 型等) ; 並びにリン酸エステル塩、例えば上記の高級アルコールもしくはその AO 付加物またはアルキル (C 4 ~ 6 0) フェノールの AO 付加物 (同上) のリン酸エステル塩 (アルキル、アルキルエーテルおよびアルキルフェニルエーテルホスフェート) 。

### 4) 両性界面活性剤 :

カルボン酸 (塩) 型アンフォテリックス、例えばアミノ酸型アンフォテリックス、たとえばアルキル (C 8 ~ 1 8) アミノプロピオン酸 (塩)、およびベタイン型

アンフォテリックス、たとえばアルキル（同上）ジ（ヒドロキシ）アルキル（上記）ベタイン（アルキルジメチルベタイン、アルキルジヒドロキシエチルベタイン等）；硫酸エステル（塩）型アンフォテリックス、例えばアルキル（同上）アミンの硫酸エステル（塩）、およびヒドロキシアルキル（C 2～4：ヒドロキシエチル等）イミダゾリン硫酸エステル（塩）；スルホン酸（塩）型アンフォテリックス、例えばアルキル（同上：ペンタデシル等）スルフォタウリン、およびイミダゾリンスルホン酸（塩）；並びにリン酸エステル（塩）型アンフォテリックス、例えばグリセリン高級脂肪酸（上記）エステルのリン酸エステル（塩）。

上記のアニオン性および両性界面活性剤における塩には、金属塩、例えばアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）およびI I B族金属（亜鉛など）の塩；アンモニウム塩；並びにアミン塩および4級アンモニウム塩が含まれる。

塩を構成するアミンには、C 1～20のアミン、例えば前記（m 2 1）に記載のヒドロキシルアミン、3級アミノ基含有ジオールおよび1級モノアミン、（m 3）に記載の2級モノアミン、ならびにそれらのアルキル化（C 1～4）および／またはヒドロキシアルキル化（C 2～4）物（A O付加物）：たとえばモノー、ジーおよびトリ（ヒドロキシ）アルキル（アミン）（モノー、ジーおよびトリエタノールアミンおよびエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン等）が含まれる。

4級アンモニウム塩には、これらのアミンの4級化物〔米国特許第4, 271, 217号明細書に記載の4級化剤またはジアルキルカーボネート（前記）による4級化物〕が含まれる。

分散剤には後述の（C 2）が含まれる

分散助剤は、樹脂成分の重量に基づいて通常80%以下、好ましくは40%以下、さらに20%以下、とくに10%以下、最も好ましくは5%以下、好ましくは0.1%以上、とくに0.2%以上の量用いられる。分散助剤は、予め樹脂成分（またはその溶液）に添加しておいても、水性媒体中に添加しておいても、混合分散の際に添加してもよい。好ましいのは水性分散体への添加である。

自己乳化性を有する樹脂には、自己乳化性を有する変性ポリオレフィン樹脂（

a e) および自己乳化性を有するビニル樹脂 (b e) が含まれる。

樹脂 (a e) には、下記 1) ~ 3) が含まれる：

1) 樹脂 (a 1) の (部分) 中和塩 (カルボキシル基の少くとも一部が塩の形に変換されてなる)。

5 塩には、前記アニオン性および両性界面活性剤におけると同様のもの (アルカリ金属塩等) が含まれる。 (部分) 中和塩の中和度は、通常 0.1% ~ 90% またはそれ以上、好ましくは 1% ~ 60%、とくに 5% ~ 40% である。

2) 樹脂 (a 1 2) および (a 2) のうち、親水性ポリマーの部分を含むもの。

該ポリマーは少くとも 6 の HLB を有し；例えば PT、PS、PD および PU

10 からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の組合わせが挙げられる。

3) 樹脂 (a 2) のうち、イオン性基を含むもの (上記以外)。

イオン性基には、カチオン性基、たとえば 4 級アンモニウム塩基およびアミン塩基；ならびにアニオン性基、たとえば硫酸エステル (塩) 基およびスルホ基 [スルホン酸 (塩) 基] が含まれる。アニオン性基の塩には上記 1) におけると同様のものが含まれる。4 級アンモニウム塩基およびアミン塩基には、前記カチオン性界面活性剤におけると同様の 4 級アンモニウム塩および無機酸もしくは有機酸との塩が含まれる。

イオン性基の導入方法には、例えば変性剤の少くとも一部としてイオン性基 (4 級アンモニウム塩基、アミン塩基またはスルホ基) を含むもの [例えば 4 級アンモニウム塩基含有ポリオール、3 級アミノ基含有ポリオールの塩、スルホ基含有ポリカルボン酸、およびこれらの誘導体 (AO 付加物、エステル化物など)] を用いて (a 1) を変性する方法；変性剤の少くとも一部として、これらの前駆体 [上記イオン性基に変換し得る基もしくは原子を含む変性剤：例えば 3 級アミノ基含有ポリオール、ハロゲン原子もしくはエポキシ基を含む変性剤 (エ

20

25

ピハロヒドリン、エポキシアルコール等) またはヒドロキシル基を含む変性剤 (ヒドロキシルアミン、ポリオール等) を用いて (a 1) を変性して、3 級アミノ基、ハロゲン原子もしくはエポキシ基またはヒドロキシル基を導入し、3 級アミノ基を中和もしくは 4 級化、ハロゲン原子もしくはエポキシ基を 4 級アンモニウム塩化またはヒドロキシル基をスルホン化剤と反応させて硫酸エステル化する

- 方法；および（a 1）をスルホ変性する方法が含まれる。3級アミノ基の中和および4級化は、それぞれ、前記無機酸もしくは有機酸および前記4級化剤を用いて行うことができる。導入されたハロゲン原子の4級アンモニウム塩化は3級アミン（例えば前記アニオン性および両性界面活性剤におけるアミン塩に挙げたもの）との反応により、エポキシ基の4級アンモニウム塩化は無機酸もしくは有機酸（上記）の存在下での3級アミン（上記）との反応により、行うことができる。スルホン化剤には、（発煙）硫酸、無水硫酸およびクロルスルホン酸が含まれる。
- （a 1）のスルホ変性は、例えばヒドロキシアлкァンスルホン酸（C 2～4：たとえばヒドロキシエタンスルホン酸とのエステル化、またはアルカンスアルトン（C 3～4：たとえばプロパンおよびブタンサルトン）の開環付加により、行うことができる。

イオン性基を有する樹脂（a）は、樹脂水性分散体の基材への塗布時の造膜性、塗膜の耐ガソール性、耐水性および基材との接着性の観点から、イオン性基を0.1%～20%、とくに1%～10%含有するのが好ましい。

- 樹脂（b e）には、イオン性基（同上、またはリン酸もしくはホスホン酸基）を有するもの〔例えば（b 3）、（b 4 5 2）および（b 5）〕と他のモノマー〔前記（b 1）、（b 2）、（b 4）等〕との（共）重合体が含まれる。これらの（共）重合体は、上記モノマーの（共）重合させるか、又はその前駆体を（共）重合させた後にイオン性基に変換することにより、製造することができる。
- 樹脂（b e）は、樹脂水性分散体の基材への塗布時の造膜性、塗膜の耐ガソール性、耐水性および基材との接着性の観点から、イオン性基を0.1%～20%、とくに1%～10%含有するのが好ましい。

#### [水性分散体（B）]

- 分散体（B）は（c）を水性媒体中に分散させることにより形成される。

その作成は、（A）と同様にして行うことができる。例えば、分散助剤（前述の乳化剤など）を含有する水に、（c）の溶剤（トルエンなど）中の溶液または加熱溶融した（c）を加え、攪拌下に乳化・分散させ、必要により加熱減圧下で溶剤を留去する方法など公知の方法が挙げられる。分散助剤は、（c）の重量に

基づいて、例えば0.1～10%の量用いられる。乳化・分散は、攪拌装置（ディスペンサー等）で攪拌することにより行われる。溶剤の留去は、（A）と同様の条件下で行うことができる。

- 水性分散体（B）は、（c）を、通常5～60%、好ましくは10～60%、  
5 さらに好ましくは10～30%の濃度で含有する。

#### [熱架橋性樹脂水性分散体]

- 本発明の、粒子（I）およびそれとは別に分散された粒子（II）を含有する熱架橋性樹脂水性分散体は、上記の分散体（A）および（B）を混合することにより、製造することができる。

（A）と（B）とは、樹脂成分〔（a）または（a）および（b）〕と架橋剤（c）とが、前記粒子（I）／（II）の比を与える樹脂成分／架橋剤の比で混合される。

- 本発明の水性分散体は、水性媒体と粒子（I）および（II）に加えて、有機溶剤および他の添加剤（C）の1種または2種以上を必要により含有することができる。

有機溶剤としては、HC、アルコール、エーテル、ケトン、エステルおよびアミドからなる群から選ばれる1種または2種以上の溶剤を用いることができる。それらの例には、前述のものが含まれる。

- 20 有機溶剤は、樹脂成分の重量に基づいて、好ましくは1～60%、さらに好ましくは1～50%、とくに好ましくは5～50%、最も好ましくは10～40%の量用いられる。

添加剤（C）には、以下のものが含まれる。

着色剤（C1）：

- 25 無機顔料、例えば白色顔料（たとえば酸化チタン、リトポン、鉛白および亜鉛華）、コバルト化合物（たとえばオーレオリン、コバルトグリーン、セルリアンブルー、コバルトブルーおよびコバルトバイオレット）、鉄化合物（たとえば酸化鉄および紺青）、クロム化合物（たとえば酸化クロム、クロム酸鉛およびクロム酸バリウム）、および硫化物（たとえば硫化カドミウム、カドミウムイエローお

よびウルトラマリン) ;

有機顔料、例えばアゾ顔料 (たとえばアゾレーキ、モノアゾ、ジスアゾおよびキレートアゾ顔料)、および多環式顔料 (たとえばベンジイミダゾロン、フタロシアン、キナクリドン、ジオキサン、イソインドリノン、チオインジゴ、ペリレン、キノフタロンおよびアンスラキノン顔料) ; ならびに

染料、例えばアゾ、アンスラキノン、インジゴイド、硫化、トリフェニルメタン、ピラゾロン、スチルベン、ジフェニルメタン、キサンテン、アリザリン、アクリジン、キノンイミン、チアゾール、メチン、ニトロ、ニトロソおよびアニリン染料。

10 分散剤 (C 2) :

水溶性ポリマー (Mn : 1, 000 ~ 100, 000 またはそれ以上、好ましくは 3, 000 ~ 10, 000 ; 水に対する溶解度 : 少なくとも 1 g / 100 g、好ましくは少なくとも 10 g / 100 g) : 非イオン性水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドおよびポリEO ; 並びにアニオン性水溶

15 性ポリマー、例えばナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (Mn 1, 000 ~ 10, 000) ; スルホ基含有モノマー [前記 (b 4 5 2)] もしくは / およびカルボキシル基含有モノマー [前記 (b 3)] またはこれらと他のモノマー [前記 (b 1)、(b 2)、(b 4) 等] との (共) 重合体、たとえば、ポリスチレンスルホン酸塩 (Mn 1, 000 ~ 100, 000)、ポリ (メタ) アクリル酸塩 (Mn 2, 000 ~ 50, 000)、(メタ) アクリル酸 (塩) / アルキル (メタ) アクリレート共重合体およびマレイン酸 (塩) / 酢酸ビニル共重合体 ; およびセルロース誘導体、たとえばカルボキシメチルセルロース。アニオン性ポリマーにおける塩には、前記アニオン性および両性界面活性剤におけると同様のもの [アルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど) 塩など] が含まれる。

25 触媒 (C 3) :

(a) の官能基 (カルボキシル、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基) と (c) の反応性基 (ヒドロキシル、アミノ、エポキシおよびカルボジイミド基) との反応を促進する触媒および助触媒 (触媒もしくは架橋剤の活性を高める促進剤) : カルボキシル反応 [ (チオ) エステル

化等] 用触媒、例えば酸性触媒（硫酸、塩酸、スルホン酸、塩化アルミ等）、塩  
基性触媒（酢酸ナトリウム、酸化カルシウム、3級アミン等）および金属触媒（  
ジブチルスズオキシド、テトラブチルチタネート等）；イソシアネートもしくは  
カルボジイミド反应用触媒、例えばアミン触媒〔3級アミン、たとえばトリエチ  
5 レンジアミンおよび1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（D  
B U：サンアプロ・登録商標）〕および有機金属（錫、鉛など）触媒（スタナス  
オクテート、ジブチルチンジラウレート、オクテン酸鉛等）；ならびにエポキシ  
反应用触媒もしくは硬化促進剤、例えば米国特許第5, 162, 437号明細書  
に記載の、リン化合物（ホスフィン類等）、イミダゾール類および3級アミン（  
10 D B U等）。

充填剤（C 4）：

粉体、粒状、不定形、中空粒子状、繊維状およびウイスカ状の、無機および有機  
の、補強剤および増量剤、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、けい酸、け  
い酸塩、アスベスト、マイカ、微小中空球（たとえばガラスバルーンおよびフェ  
15 ノール樹脂バルーン）、補強繊維（たとえばガラス繊維、カーボン繊維および金  
属繊維）、およびウイスカ（たとえばセラミックウイスカおよびチタンウイスカ  
）。

艶消し剤（C 5）：f l a t t i n g   a g e n t s

（C 4）に例示したものの他、プラスチック微粒子、例えばポリエチレンおよび  
20 /またはポリプロピレンなどのポリオレフィンの微粒子。

難燃剤（C 6）：

リン系難燃剤、例えばホスフェート、ホスホネートおよびホスファイト〔たとえ  
ばトリクレジルホスフェート、トリス（2, 3ジブロモプロピル）ホスフェート、  
ジメチルメタンホスホネート、ポリメリックホスファイトおよびアンモニウムボ  
25 リホスフェート〕、および赤リン；ハロゲン含有難燃剤、例えば臭素系難燃剤（  
有機臭素化合物、たとえばデカブロモビフェニルエーテルおよびテトラブロモビ  
スフェノールA）、および塩素系難燃剤（たとえばヘット酸）；金属（水）酸化  
物、例えば三酸化アンチモン、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウム；  
ならびにホウ酸塩系難燃剤、例えばホウ酸亜鉛およびメタホウ酸バリウム。

安定化剤 (C 7) :

酸化防止剤 (C 7 1) :

- フェノール系 (ヒンダードフェノール)、例えば 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) および 2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) ; 硫黄系、例えばジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート (DLTDP) およびジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート (DSTD P) ; リン系 (ハロゲンを含んでもよい有機ホスファイト)、例えばトリフェニルホスファイト (TPP)、トリイソデシルホスファイト (TDP)、およびそれらのハロ置換体 ; ならびにアミン系 (ヒンダード芳香族アミン)、例えば
- 10 オクチルジフェニルアミン、*N*-*n*-ブチル-*p*-アミノフェノールおよび *N*, *N*-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミン。

紫外線吸収剤 (C 7 2) :

- ベンゾフェノン系、例えば 2-ヒドロキシベンゾフェノンおよび 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン ; サリチレート系、例えばフェニルサリチレートおよび 2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート ; ベンゾトリアゾール系、例えば (2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾールおよび (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール ; ならびにアクリル系、例えばエチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル
- 15 アクリレートおよびメチル-2-カルボメトキシ-3- (パラメトキシベンジル) アクリレート。
- 20

加水分解防止剤 (C 7 3) :

例えばカルボジイミド系 (たとえばスタバクゾール 1 および PCD)、4-*t*-ブチルカテコール、アゾジカルボナミッド、アゾジカルボキシリック酸エステルおよび脂肪酸アミド。

- 25 これらの添加剤の使用量は、目的・要求性能に応じて、水性分散体の特性を阻害しない範囲で広範囲に変えることができるが、一般に、樹脂成分 [(a) + (b)] と架橋剤 (c) の合計重量に基づいて、以下の通りである。

(C 1) : 通常 5 % 以下、好ましくは 0. 1 ~ 2 %

(C 2) : 通常 10 % 以下、好ましくは 0. 2 ~ 5 %



- (C 3) : 通常5%以下、好ましくは0.01~0.5%
- (C 4) : 通常50%以下、好ましくは5~30%
- (C 5) : 通常10%以下、好ましくは0.5~5%
- (C 6) : 通常30%以下、好ましくは5~25%
- 5 (C 7 1) : 通常5%以下、好ましくは0.05~1%
- (C 7 2) : 通常5%以下、好ましくは0.05~1%
- (C 7 3) : 通常5%以下、好ましくは0.05~1%
- (C 7) 合計 : 通常5%以下、好ましくは0.05~1%
- (C) の合計 : 通常50%以下、好ましくは10~30%
- 10 (C) の添加は水性分散体形成の任意の段階で行うことができる。例えば、(C) を、1) (a) および (b) の何れかまたは双方に予め混合しておく方法、2) (a) と (b) または (a) , (b) および有機溶剤を混合する際に添加する方法、3) (a) を水性分散体化して (A) を形成する際に添加する方法、4) (c) に予め混合しておく方法、5) (c) を水性分散体化して (B) を形成する際に添加する方法、6) (A) と (B) とを混合する際に添加する方法等が
- 15 挙げられる。これらのうち、水性分散体の安定性と添加剤の効果の観点および更に添加剤に熱的变化を与えないという観点から好ましいのは1) およびとくに2) の方法である。
- 20 本発明の熱架橋性樹脂水性分散体は、各種基材を対象として、例えばプライマー、塗料などのコーティング剤および接着剤として幅広く用いることができる。
- 適用できる基材には、種々の無機物、例えば金属（鉄、錫メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムなど）、ガラス、瓦スレートおよびセラミック；有機物、例えば木材、紙、布（天然繊維、化学繊維および合成繊維製の、編織布および不
- 25 織布など）、ゴム〔天然および合成ゴム（たとえばクロロプレン、イソプレンおよびネオプレンゴム）〕、およびプラスチック〔たとえばポリオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体など）、ポリスチレン、ABS、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、PD、PU、変性ポリフェニレンオ

キシド（PPO）、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびメラミン樹脂；ならびにそれらの複合材料が含まれる。好ましいのはポリオレフィン樹脂からなるプラスチック基材である。

本発明の熱架橋性樹脂水性分散体は、ポリオレフィン樹脂からなるプラスチック基材、特にポリプロピレン系成形品の表面処理用の非ハロゲン型プライマーとして広く用いられる。

本発明の熱架橋性樹脂水性分散体の適用方法は特に限定されず、通常のプライマー、塗料および接着剤と同様の方法を用いることができる。

本発明の水性分散体からなるプライマーを基材に塗布し更に上塗塗料を塗装する方法は特に限定されず；例えば分散体の塗布面に、乾燥後に、ウェット・オン・ウェットで、又は焼付け（硬化）後に、更に1種以上の上塗塗料（または中塗塗料および上塗塗料）を適用する（必要により更に焼付けを行う）ことができる。プライマーの乾燥後に上塗塗料を適用し、焼付けを行うのが好ましい。プライマーの適用に先立って、塗膜の平滑性や接着性の向上の目的で、基材を洗浄および／または前処理（たとえばコロナ放電処理）しておくのが好ましい。洗浄は、例えば水や有機溶剤（トルエン、メチルエチルケトンおよび／またはイソプロピルアルコールなど）を用いて行うことができ、超音波洗浄を行うこともできる。

本発明の熱架橋性樹脂水性分散体および上塗塗料の適用方法としては、例えばスプレー塗布、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、流し塗りおよび浸漬法が挙げられる。塗布速度や塗布面の平滑性の観点から好ましいのはスプレー塗布である。

上塗塗料は特に限定されず、アクリル、ウレタン、ポリエステルおよびエポキシ塗料が含まれる。また、これらは、非硬化タイプ（ラッカーなど）でも、硬化タイプ（イソシアネート硬化、エポキシ硬化、酸-エポキシ硬化およびメラミン硬化など）でもよい。外観や傷付き性の観点から好ましいのは硬化タイプ、とくにイソシアネート硬化タイプのアクリル塗料である。

また、上塗塗料には、1）顔料等を含んだ塗料を1層だけ塗布するタイプ、2）顔料を含まないクリアーの塗料を1層だけ塗布するタイプ、および3）顔料を含んだ下地塗料（ベースコート）を塗布した上に顔料を含まないクリアーの塗料を重ねて塗布するタイプ等が含まれる。これらのうち、美観や耐久性の観点から

好ましいのは3)である。

本発明の水性分散体の塗布膜厚（乾燥膜厚、以下同様）は種々変えることができるが、通常1～200 $\mu$ m、好ましくは3～100 $\mu$ m、とくに5～50 $\mu$ mである。上塗塗料の塗装膜厚は、通常5～200 $\mu$ m、好ましくは10～100 $\mu$ m、とくに15～50 $\mu$ mである。

本発明の水性分散体の塗布後の乾燥、および上塗塗料の塗布後の焼付け（定着）は、室温ないし加熱下に行うことができる。本発明の水性分散体の加熱乾燥の条件は、とくに限定されず、例えば40～270℃で10秒～120分である。乾燥速度と基材変形の観点から好ましいのは、60～180℃で5～60分、とくに80～120℃で10～30分である。

上塗塗料の塗布後の焼付け（定着）の条件は、通常40～270℃で10秒～120分、焼付け速度と基材変形の観点から好ましくは60～180℃で5～60分、さらに70～150℃で7～40分、とくに80～120℃で10～30分である。

また、本発明の水性分散体を下塗り更に上塗塗料で塗装してなる塗装物は、各産業分野（たとえば自動車分野、建材分野、家庭内内装材分野、電化製品分野、包装材分野）、特に自動車分野における内外装材料（たとえばバンパー、インストルメントパネル、センターコンソール、スイッチパネル）として幅広く用いられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、以下において、MA変性に供したポリオレフィン（a01）は、市販の高分子量ポリオレフィン樹脂（プロピレン・ $\alpha$ オレフィンコポリマー、三井化学（株）製タフマーXR107L）を熱減成（窒素ガス通気下、常圧、360℃×80分にて実施）して得られたMn4,500の低分子量ポリオレフィン；（a02）は、市販の高分子量ポリオレフィン樹脂〔ポリプロピレン、住友化学（株）製ノーブレンH501〕を熱減成（窒素ガス通気下、常圧、360℃×70分

にて実施) して得られたMn 4, 500の低分子量ポリオレフィンであり; また、性能評価は下記の試験法により行った。

### (1) 造膜性試験法

水性分散体を試験板 (ポリプロピレン標準板: 150×70×2mm) にスプレー機 [アネスト岩田 (株) 製EBG-115EXB] を用いてスプレー塗布し、80℃にて10分間乾燥させ (乾燥膜厚約10μm)、その外観を目視観察し、下記の基準で判定する。

◎: 十分に造膜し、ムラが認められない;

○: 多少ムラがあるが膜状;

10 △: 水性分散体樹脂粒子が融解しているが膜状ではない;

×: 水性分散体樹脂粒子がそのままの形状で基材上に付着。

### (2) 接着性試験法

上記 (1) の方法で得られた塗布板に更に上塗塗料を塗装してなる塗布板の塗膜面について、JIS K5400に準拠した碁盤目テープ法による付着性試験を行う。碁盤目100のうち、塗膜が剥離しなかった部分の数を0~100で表す。

### (3) 耐ガソール性試験法

上記 (2) と同様に上塗塗料を塗装してなる塗布板を、レギュラーガソリン90部とエチルアルコール10部の混合溶剤中に室温 (25℃) で1時間浸漬後、塗膜の外観を観察する。

## 製造例 1

冷却管付き三ツ口フラスコに、(a 01) 95部、MA 5部およびキシレン100部を入れ、窒素置換後、窒素通気下に130℃まで加熱昇温して均一に溶解した。ここにキシレン10部中のCPOO. 5部の溶液を滴下した後、キシレン還流温度まで昇温し、3時間攪拌を続けた。その後、減圧下にキシレンを留去し、Mn 5, 000のMA変性ポリオレフィン (a 1-1) を得た。

## 製造例 2

(a 0 1) に代えて (a 0 2) を用いた以外は製造例 1 と同様に、Mn 5, 0 0 0 の MA 変性ポリオレフィン (a 1 - 2) を得た。

### 製造例 3

- 5 冷却管付き三ツロフラスコに、DM/B A/A A (混合比 7 0 / 2 5 / 5) からなる混合モノマー 1 0 0 部、キシレン 1 0 0 部を入れ、窒素置換後、密閉下 1 5 5 °C まで加熱昇温した。ここにキシレン 1 0 部中の C P O 1 部の溶液を 2 時間かけて滴下した後、2 時間攪拌を続けた。その後、減圧下にキシレンを留去し、Mn 5, 0 0 0、T g - 4 5 °C のアクリル樹脂 (b - 1) を得た。

10

### 比較製造例 1

反応温度を 1 4 0 °C に、C P O 量を 0. 4 部に変えた以外は製造例 3 と同様に、Mn 5 0, 0 0 0、T g - 4 5 °C のアクリル樹脂 (b - 2) を得た。

### 15 比較製造例 2

メチルメタクリレート/B A/メタクリル酸 (混合比 7 0 / 2 5 / 5) からなる混合モノマーを用いた以外は製造例 3 と同様に、Mn 5, 0 0 0、T g 6 5 °C のアクリル樹脂 (b - 3) を得た。

### 20 製造例 4 ~ 6、比較製造例 3 ~ 4

三ツロフラスコに、表 1 に示す組成の変性ポリオレフィンおよびアクリル樹脂を入れ 8 0 °C に加温して溶解し、均一に混合した。得られた混合物を 0. 4 % 水酸化ナトリウム水溶液 3 0 0 部中に滴下しながら 9 0 °C を保つように保温しながら分散させて、固形分 2 5 % の水性分散体 (A - 1) ~ (A - 5) を得た。

25

### 比較製造例 5

(a 1 - 1) と (b - 1) をそれぞれ 1 1 0 °C に加温し、固形分重量比が 8 0 / 2 0 となるように個別に 0. 4 % 水酸化ナトリウム水溶液 3 0 0 部中に滴下した以外は製造例 4 と同様に、固形分 2 5 % の水性分散体 (A - 6) を得た。

## 比較製造例 6

冷却管付き三ツロフラスコに、(a 0 1) 9 5 部、MA 5 部、キシレン 1 0 0 部を入れ、窒素置換後、窒素通気下に 1 3 0℃まで加熱昇温し、均一に溶解した。

- 5 ここにキシレン 1 0 部中の C P O 0 . 5 部の溶液を滴下した後、キシレン還流温度まで昇温し、3 時間攪拌を続けた。その後、DM/B A/A A (モル比 7 0/2 5/5) からなる混合モノマー 2 0 部とキシレン 3 0 部の混合物と、キシレン 1 0 部中の C P O 1 部の溶液を加圧下で別々に同時に 3 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌を続けた後、9 0℃まで冷却した。

- 10 得られた樹脂溶液を 0 . 4 %水酸化ナトリウム水溶液 5 0 0 部中に滴下しながら 9 0℃を保つ様に保温しながら分散させ、固形分 2 5 %の水性分散体 (A-7) を得た。

## 実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4

- 15 水性分散体 (A-1) ~ (A-7) と市販のエポキシ樹脂水性分散体 [ジャパンエポキシレジン (株) 製 8 8 0 S A W 6 5、以下 E E と略記] またはカルボジイミド水性分散体 [日清紡 (株) 製カルボジライト E-0 2、以下 C E と略記] を表 2 に示す割合で混合し、固形分濃度 2 5 %になるように水で希釈調整し、熱架橋性水性分散体を作成した。

- 20 水洗、風乾したポリプロピレン標準板 (射出成形板、1 5 0×7 0×2 mm の表面に、スプレー機 [アネスト岩田 (株) 製 E B G-1 1 5 E X B] を用いて、各熱架橋性水性分散体をスプレーし、8 0℃にて 1 0 分間乾燥させて、膜厚約 1 0 μ m の乾燥塗膜を形成した。その外観を観察し、8 0℃造膜性の評価を行った。

- その後、各塗膜の上に、市販のメラミンアルキッド系塗料 [日本ビーケミカル (株) 製「フレキセン# 1 0 1」] をシンナー [日本ビーケミカル (株) 製「# 1 0 1-1 0」] にて 2 : 1 (塗料/シンナー比) に希釈してなる上塗り塗料を、  
25 スプレー機 [アネスト岩田 (株) 製 E B G-1 1 5 E X B] を用いてスプレーした後、室温で 1 5 分間静置し、循環乾燥機で 8 0℃、2 0 分間焼き付けを行った (乾燥膜厚 ; 約 4 0 μ m) 。得られた各塗膜について、接着性および耐ガソール

ル性の試験を行った。結果を表 3 に示す。

表 1

製造例、比較製造例	水性分散体 (A)	水性分散体組成		
		変性ポリオレフィン (a)	ビニル樹脂 (b)	(a)/(b)/トルエン (部比)
製造例4	A-1	a1-1	b-1	80/20/0
製造例5	A-2	a1-2	b-1	80/20/0
製造例6	A-3	a1-1	b-1	80/20/20
比較製造例3	A-4	a1-1	b-2	80/20/20
比較製造例4	A-5	a1-1	b-3	80/20/20

表 2

実施例、比較例	水性分散体 (A)	市販水性分散体 (B)	(A)/(B) (固形分重量比)
実施例1	A-1	EE	95/5
実施例2	A-2	EE	95/5
実施例3	A-3	EE	95/5
実施例4	A-1	CE	95/5
比較例1	A-4	EE	95/5
比較例2	A-5	EE	95/5
比較例3	A-6	EE	95/5
比較例4	A-7	EE	95/5

表 3

実施例、比較例	80℃造膜性	接着性 (基盤目付着性試験)	耐ガソホル性
実施例1	◎	100/100	異常なし
実施例2	○	100/100	異常なし
実施例3	◎	100/100	異常なし
実施例4	◎	100/100	異常なし
比較例1	△	30/100	膨れ発生
比較例2	△	30/100	膨れ発生
比較例3	○	90/100	膨れ発生
比較例4	△	80/100	膨れ発生

## 産業上の利用の可能性

本発明の熱架橋性水性分散体は下記の効果を奏することから極めて有用である。

(1) 低温でも優れた造膜性を有する。

(2) 低温焼き付けでも十分な接着性を発現する。

(3) ポリオレフィン樹脂基材と上塗り塗料の塗膜の双方に優れた接着力を有する。

(4) 得られた塗膜は耐水性およびガソリンやアルコール等の薬品に対して優れた耐性（耐ガソホル性）を有する。

(5) 環境汚染の原因となり得るハロゲン含有樹脂を用いることなく、環境汚染の虞れのないポリオレフィンプラスチック製品を得ることができる。



## 請求の範囲

1. 水性媒体からなる連続相と、その中に分配された分散相とからなり；分散相は、樹脂成分の粒子（I）と、粒子（I）とは別に分散された架橋剤の粒子（I I）からなり；樹脂成分は、変性ポリオレフィン樹脂（a）またはそれとビニル樹脂（b）との混合物を必須成分とし；樹脂（a）は少くとも1, 500の数平均分子量を有し、カルボキシル、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基からなる群から選ばれる少くとも1種の官能基を有し；樹脂（b）は、700～40, 000の数平均分子量および－65～40℃のガラス転移温度を有し；架橋剤は、少くとも2個の、該樹脂（a）と反応性の基を有することを特徴とする、熱架橋性樹脂分散体。
2. 樹脂（a）が、1, 500～40, 000の数平均分子量を有するポリオレフィン樹脂（a 0）の変性物である、請求の範囲第1項記載の分散体。
3. 樹脂（a 0）が、熱減成されたポリオレフィンである、請求の範囲第2項記載の分散体。
4. 樹脂（a）がカルボキシ変性ポリオレフィン樹脂（a 1）である、請求の範囲第1、2または3項記載の分散体。
5. 樹脂（a）がカルボキシ変性ポリオレフィン樹脂（a 1）の高次変性ポリオレフィン樹脂（a 2）である、請求の範囲第1、2または3項記載の分散体。
6. 樹脂（a 1）が、不飽和ジカルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィンである、請求の範囲第4または5項記載の分散体。
7. 樹脂（a 1）が、5～100mg KOH/gの酸価を有する、請求の範囲第4、5または6項記載の分散体。

8. 樹脂 (a 2) が、ヒドロキシ変性ポリオレフィン樹脂、メルカプト変性ポリオレフィン樹脂、アミノ変性ポリオレフィン樹脂、イソシアネート変性ポリオレフィン樹脂およびカルボジイミド変性ポリオレフィン樹脂からなる群から選ばれる少くとも 1 種の変性ポリオレフィン樹脂である、請求の範囲第 5 項記載の分散体。

9. 該樹脂 (a 1) もしくは (a 2) が、少くとも 300 の数平均分子量を有するポリマーの部分を含む、請求の範囲第 4 ～ 8 項の何れか記載の分散体。

10

10. 該ポリマーが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタンからなる群から選ばれる少くとも 1 種である、請求の範囲第 9 項記載の分散体。

11. 該ポリマーが、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ、イソシアネートおよびカルボジイミド基からなる群から選ばれる、少くとも 1 個のカルボキシ反応性の基を含む、請求の範囲第 9 または 10 項記載の分散体。

12. 該ポリマーが、少くとも 6 の HLB を有する、請求の範囲第 9、10 または 11 項記載の分散体。

20

13. 架橋剤が、ヒドロキシル、アミノ、エポキシおよびカルボジイミド基からなる群から選ばれる、少くとも 2 個の反応性の基を含む、請求の範囲第 1 ～ 12 項の何れか記載の分散体。

25

14. 該樹脂成分が、樹脂 (a) および (b) の混合物である、請求の範囲第 1 ～ 13 項の何れか記載の分散体。

15. 該混合物が、樹脂 (b) を 1 ～ 50 重量%含有する、請求の範囲第 14

項記載の分散体。

16. 樹脂 (b) が、不飽和炭化水素、アルキル (メタ) アクリレート、カルボキシル基含有不飽和モノマーおよびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1  
5 種のエチレン性不飽和モノマーの重合体である、請求の範囲第14または15項記載の分散体。

17. 該樹脂成分が、 $-45 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の融点または熱軟化点を有する、請求項1～16の何れか記載の分散体。

10

18. さらに、有機溶剤を、樹脂 (a) の重量に基づいて1～50重量%含有する、請求の範囲第1～17項の何れか記載の分散体。

19. 該溶剤が、炭化水素、アルコール、エーテル、ケトン、エステルおよび  
15 アミドからなる群から選ばれる1種または2種以上の溶剤である、請求の範囲第18項記載の分散体。

20. さらに、着色剤、分散剤、触媒、充填剤、艶消剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤および加水分解防止剤からなる群から選ばれる添加剤を含有する、  
20 請求の範囲第1～19項の何れか記載の分散体。

21. 該粒子 (I) および (II) が、 $99/1 \sim 50/50$ の重量比で、分散体の重量に基づいて合計で5～60%の濃度で含有されている、請求の範囲第1～20項の何れか記載の分散体。

25

22. 該樹脂 (a) またはそれと該樹脂 (b) との混合物および必要により有機溶剤からなる樹脂成分の水性分散体 (A) と、該架橋剤の水性分散体 (B) とを必須成分としてなる、請求の範囲第1～21項の何れか記載の分散体。

23. 請求の範囲第1～22項の何れか記載の分散体からなる、ポリオレフィンプラスチック製品用の、プライマー。

24. 請求の範囲第1～22項の何れか記載の分散体を、ポリオレフィンプラスチック製品に適用する、塗装方法。

25. 該分散体の塗布面に、乾燥もしくは焼付け後に又はウェット・オン・ウェットで、さらに上塗塗料または中塗塗料および上塗塗料を適用する、請求の範囲第24項記載の方法。

10

26. 該製品上に適用された該分散体を60～180℃の温度に加熱して、該樹脂成分を該架橋剤で架橋させる、請求の範囲第24または25項記載の方法。

27. 請求の範囲第24、25または26項記載の方法で得られた、ポリオレフィンプラスチック製品の被覆物。

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP03/04119

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/26, C09D123/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/00-23/36, C09D123/00-123/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-139875 A (Honda Motor Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Full description & DE 10056264 A & GB 2358021 A & US 6344500 B1	1-27
A	EP 874031 A1 (TOYO KASEI KOGYO CO., LTD.), 28 October, 1998 (28.10.98), Full description & JP 10-298233 A & US 6277912 B1	1-27
A	JP 6-336568 A (NOF Corp.), 06 December, 1994 (06.12.94), Full description & WO 94/28077 A1 & CA 2162493 A & BR 9406691 A & EP 700424 A1 & US 5767188 A1	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 May, 2003 (19.05.03)

Date of mailing of the international search report  
03 June, 2003 (03.06.03),

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/26, C09D123/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/00-23/36, C09D123/00-123/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-139875 A(本田技研工業株式会社)2001.05.22, 全明細書, & DE 10056264 A & GB 2358021 A & US 6344500 B1	1-27
A	EP 874031 A1(TOYO KASEI KOGYO COMPANY LIMITED)1998.10.28, 全明細書, & JP 10-298233 A & US 6277912 B1	1-27

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

4 J

9362

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-336568 A(日本油脂株式会社)1994. 12. 06 , 全明細書, & WO 94/28077 A1 & CA 2162493 A & BR 9406691 A & EP 700424 A1 & US 5767188 A1	1-27